

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

**Metais Pesados em Nitossolo Vermelho Distrófico
Fertilizado com Dejeto Líquido de Suínos, sob
Manejos de Fitomassa, em Campos Novos – SC**

João Antônio Montibeller Furtado e Silva

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**METAIS PESADOS EM NITOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO
FERTILIZADO COM DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS, SOB MANEJOS
DE FITOMASSA, EM CAMPOS NOVOS – SC**

JOÃO ANTÔNIO MONTIBELLER FURTADO E SILVA

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor

Everaldo Zonta

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica –RJ
Agosto de 2015.

631.41

S586m

T

Silva, João Antônio Montibeller Furtado e, 1987-

Metais pesados em nitossolo vermelho distrófico fertilizado com dejetos líquidos de suínos, sob manejos de fitomassa, em Campos Novos -SC / João Antônio Montibeller Furtado e Silva. – 2015.
39 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2015.

Bibliografia: f. 33-37.

1. Solos - Análise - Teses. 2. Metais pesados - Teses. 3. Suíno - Criação - Teses. 4. Resíduos de animais - Reaproveitamento – Teses. 5. Adubos e fertilizantes orgânicos – Teses. 6. Ácido húmico – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

JOÃO ANTÔNIO MONTIBELLER FURTADO E SILVA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26/08/2015.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Marcos Gervasio Pereira. Dr. UFRRJ

Milton da Veiga. Dr. UNOESC

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), e à Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), por terem disponibilizado suas infraestruturas e recursos para o desenvolvimento do mestrado.

A todos meus familiares, em especial meus pais Mery-Ann Furtado e Edson Silva, minhas irmãs Juliana e Janaina, e meus avós Arno Silva (*in memoriam*), Siena Montibeller, Eleutério Furtado (*in memoriam*) e Olindamir Furtado (*in memoriam*) responsáveis por todas minhas conquistas, pelos valores ensinados e por todo amor e confiança.

Aos funcionários e pesquisadores da Estação Experimental de Campos Novos da EPAGRI, em especial à Dra. Carla Maria Pandolfo e ao Dr. Milton da Veiga, por todo apoio e contribuição no desenvolvimento do projeto.

Aos colegas e lentes do Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, da UFRRJ, em especial ao professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, por toda confiança e paciência na orientação dos trabalhos, e pela contribuição significativa em meu crescimento intelectual e pessoal.

À agrônoma Dra. Adriana França, ao agrônomo Dr. Jair Guedes, aos membros da secretaria, Marquinho, Michele e Vagner e a todos os funcionários do Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da UFRRJ, pela atenção, companheirismo e excelência em seus trabalhos.

À Dra. Erica Souto Abreu Lima, pela contribuição ímpar nos trabalhos, conselhos e amizade; às doutorandas Talita Matos e Yusimí Perez Lopez, e ao mestrando Fabio, às mestras Amanda, Bruna e Izabella, e aos estagiários do Laboratório de Química e Poluição do Solo: Érick, Marcos Paulo, Marcos (Marquinho), Felipe (Thiaguinho), Filipe (Jamaica), Davi, Diogo, Cybelle, Mariana (Mari), pela receptividade, conselhos, amizade, e por proporcionarem um excelente ambiente de trabalho.

Aos Mestres Suassuna, Habibis, Elias e Igor pela disciplina, respeito e destreza ensinados na capoeira.

À CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro e ao CPGA-CS, que juntos me possibilitaram o estudo e desenvolvimento dos meus trabalhos.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS!

*“E se o mundo não corresponde
em todos os aspectos aos nossos
desejos, é culpa da ciência ou
dos que querem impor seus
desejos ao mundo?”*

(Carl Sagan)

RESUMO

SILVA, João Antônio Montibeller Furtado e. **Metais pesados em Nitossolo Vermelho Distrófico fertilizado com dejetos líquidos de suínos, sob manejos de fitomassa, em Campos Novos – SC.** 2015 39f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Nas regiões produtoras de suínos, as granjas apresentam elevadas concentrações de animais que geram grandes quantidades de resíduos, tornando-se um problema devido à falta de área agrícola para sua distribuição, em taxas calculadas para o fornecimento de nutrientes para as culturas. Aplicações sistemáticas de dejetos líquidos de suínos (DLS) podem elevar os teores de metais pesados (MPs) no solo. A dinâmica dos MPs depende da forma química que se encontram no solo, das características do resíduo aplicado, da absorção pelas plantas e do manejo da fitomassa. Com o objetivo de estudar os efeitos da aplicação de dejetos líquidos de suínos e da intensidade de remoção de nutrientes, representadas por manejos de fitomassa, na dinâmica de MPs do solo, o presente trabalho avaliou os teores de metais pesados (Cu, Zn, Mn, Ni e Pb) em uma área de Nitossolo Vermelho Distrófico, após três aplicações de DLS. Os ácidos húmicos (AH) obtidos de amostras de DLS foram caracterizados quanto à composição elementar, ressonância magnética nuclear do carbono-13 e espectroscopia de infravermelho, a fim de se avaliar o seu potencial de interação com os MPs. Foram determinados os teores totais de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em amostras de ração, DLS oriundo de esterqueiras, e em tecido do consórcio de plantas de aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.) e azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) adubadas com DLS. A dinâmica dos MPs no solo foi avaliada através da determinação dos teores pseudototais em seis camadas do solo (0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20; 20-40, e 40-80 cm), e biodisponíveis na camada de maior exploração das raízes do consórcio estudado (0-20 cm). Os metais Cu, Zn, Mn, Ni e Pb foram encontrados na ração, indicando a origem desses MPs no DLS. A caracterização dos AH do DLS, com 55% de cadeias alifáticas, 14% alifáticas oxigenadas e 15% de carboxilas, demonstra a sua alta capacidade de interação e formação de complexos solúveis com MPs. Todos os metais avaliados apresentaram acúmulo nas seis camadas do solo em função da dose de DLS aplicada, inclusive em formas biodisponíveis na camada arável (0-20 cm). No manejo com maior intensidade de remoção de fitomassa, o solo apresentou os menores teores de MPs, tanto pseudototais, como biodisponíveis. O acúmulo total desses metais nas plantas apresentou correlação positiva e significativa com os teores biodisponíveis do solo, indicando que os MPs se encontravam em formas trocáveis e/ou hidrossolúveis, com capacidade para serem transferidos para corpos hídricos e entrar na cadeia trófica.

Palavras chave: Remoção de nutrientes. Suinocultura. Ácidos húmicos.

ABSTRACT

SILVA, João Antônio Montibeller Furtado e. **Heavy metals in a Typic Hapludox fertilized with pig slurry, under phytomass removal intensities, in Campos Novos – SC.** 2015 39p. Dissertação (Master Degree in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

In the zones that produce swine, the farms have a high concentration of animals that generate large amounts of slurry, which becomes a problem due to lack of agricultural area for distribution, at the rates calculated to be used as a supply of nutrients to crops. Systematic application of pig slurry (PS) can increase the levels of heavy metals (HMs) in the soil. The HMs dynamics in the soil depends on their chemical form, the slurry characteristics, plant absorption capacity and the phytomass management. The purpose of this study was to study the effect of applying PS fertilizing and intensity of nutrient removal, represented by managements of biomass, in the dynamics of soil HMs. The levels of heavy metals (Cu, Zn, Mn, Ni and Pb) were evaluated in a area with Typic Hapludox soil, after three applications of PS. The Humic Acid (HA) obtained from PS samples was characterized in terms of elemental composition, nuclear magnetic resonance of carbon-13 and infrared spectroscopy, in order to evaluate their potential to interact with the HMs. The total contents of Cu, Zn, Mn, Ni and Pb was determined in feed samples, PS from slurry tanks on a finishing swine farm and plants fertilized with PS, consisting a consortium of lopsided oat (*Avena strigose*, Schreb.) and Italian rye grass (*Lolium multiflorum* Lam.). The dynamics of HMs in soil was assessed by determining the pseudototals levels in six layers (0-2.5; 2.5-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-80 cm), and bioavailable in the layer of most exploration of consortium roots studied (0-20 cm). The metals Cu, Zn, Mn, Ni e Pb were found in the feed, indicating the source and origin of the HMs in the PS. With 55% of aliphatic chains, 14% of oxygenated aliphatics and 15% of carboxyl, the characterization of HA in the PS showed a high capacity to interact and form soluble complexes with HMs. All analysed HMs had pseudototals levels that increased in all six layers of soil, as a function of the PS dose applied, and the bioavailable forms in the arable layer (0-20 cm). The management with higher intensity of biomass removal, the soil showed the lowest levels of HMs, pseudototal and bioavailable. The total metal accumulation in plants showed a positive and significant correlation with the levels of bioavailables in the soil, suggesting that the HMs were in exchangeable and/or hydrosoluble forms, capable of being transferred to water bodies and to enter the food chain.

Key Words: Nutrient removal. Swine farming. Humic acids.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localização do município de Campos Novos no Estado de Santa Catarina. (Fonte: wikipedia.com.br. Acesso em junho de 2015).....	9
Figura 2. Área experimental na Estação Experimental de Campos Novos (EECN), da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). (Fonte: Google Earth, imagem de 09/05/2013. Acesso em junho de 2015).....	10
Figura 3. Aplicação superficial das doses de dejetos líquidos de suínos na área experimental (Foto: Carla Maria Pandolfo, 2013).....	11
Figura 4. Espectros FTIR dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetos líquidos de suínos...	19
Figura 5. Espectro ¹³ C CP MAS RMN dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetos líquidos de suínos.	20
Figura 6. Teores pseudototais de Cu em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.	22
Figura 7. Teores pseudototais de Zn em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.	22
Figura 8. Teores pseudototais de Mn em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.	23
Figura 9. Teores pseudototais de Ni em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.	24
Figura 10. Teores pseudototais de Pb em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.	25
Figura 11. Teores biodisponíveis de metais pesados na camada de 0-20 cm do solo em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.....	27
Figura 12. Teores pseudototais de metais pesados nos diferentes sistemas de manejo de fitomassa. CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Barras acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.	28
Figura 13. Teores biodisponíveis de metais pesados nos diferentes sistemas de manejo de fitomassa. CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Barras acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.	30
Figura 14. Acúmulo total de metais pesados nos tecidos vegetais do consórcio de aveia + azevém nos diferentes sistemas de manejo de fitomassa. CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Barras acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.	31

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Teores de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (C org), fósforo (P) e potássio (K) e valores de pH no solo sem aplicação de dejetos líquidos de suínos.....	10
Tabela 2. Atributos físicos do solo.	11
Tabela 3. Teores de metais pesados, certificados e observados, em materiais de referência. .	13
Tabela 4. Limites Mínimos de detecção e quantificação para análise de metais pesados nos materiais amostrados.	14
Tabela 5. Teores totais (mg kg ⁻¹) de metais pesados encontrados na ração oferecida a suínos em fase de terminação. Média de nove repetições.	17
Tabela 6. Teores totais na fração solúvel e no sedimentado de metais pesados encontrados no dejetos líquidos de suínos em fase de terminação, manejado em esterqueira. Médias de seis repetições analíticas.	18
Tabela 7. Composição elementar, relações atômicas e espectroscopia UV-vis dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetos líquidos de suínos.	19
Tabela 8. Distribuição relativa do tipo de carbonos (%) no espectro ¹³ C-CP/MAS-NMR dos ácidos húmicos do dejetos líquidos de suínos manejado em esterqueira.	21
Tabela 9. Correlação de Pearson entre o total de metais pesados acumulados pelas plantas e os teores biodisponíveis no solo.	31
Tabela 10. Teores pseudototais (mg Kg ⁻¹) de metais pesados em seis camadas de solo, com diferentes manejos de fitomassa.	38
Tabela 11. Volume de dejetos líquidos de suínos necessário para se atingir o valor de investigação para solos de uso agrícola, estabelecidos pela Resolução CONAMA 420 de 2009.	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Metais Pesados no Solo	3
2.1.1. Dinâmica dos metais pesados no solo.....	3
2.1.2. Biodisponibilidade de metais pesados	4
2.2. Metais Pesados na Suinocultura	5
2.3. Metais Pesados em Lavouras Anuais.....	6
2.4. Legislação para Uso de Dejetos de Suínos na Agricultura	7
2.4.1. Legislação internacional.....	7
2.4.2. Legislação brasileira	7
2.4.3. Licenciamento ambiental	7
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	9
3.1. Experimento de Campo	9
3.1.1. Área experimental	9
3.1.2. Solo	10
3.1.3. Desenho experimental.....	11
3.1.4. Amostragem e preparo das amostras	12
3.2. Métodos Analíticos	12
3.2.1. Análises em amostras de ração, DLS e tecido vegetal.....	12
3.2.2. Caracterização dos ácidos húmicos obtidos a partir do DLS.....	14
3.2.3. Análises das amostras de terra	15
3.2.4. Análise estatística.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.2. Metais Pesados na Ração e no DLS.....	17
4.3. Ácidos Húmicos Obtidos a Partir do DLS.....	19
4.3.1. Composição elementar, relações atômicas e espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	19
4.3.2. Caracterização mediante FTIR	19
4.3.3. Caracterização mediante CP MAS 13C NMR.....	20
4.4. Efeitos da Aplicação de DLS nos Teores de MPs no Solo.....	21
4.4.1. Teores pseudototais.....	21
4.4.2. Teores biodisponíveis.....	26
4.5. Efeitos do Manejo de Fitomassa nos Teores de MPs no Solo.....	27
4.5.1. Teores pseudototais.....	27
4.5.2. Teores biodisponíveis.....	29
5. CONCLUSÕES	32
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
7. ANEXOS	38

1. INTRODUÇÃO

A suinocultura desenvolvida, artesanalmente, até os anos 1950-60, sobretudo em criações de subsistência, com baixa concentração animal, não representava riscos de contaminação ambiental, sobretudo devido à qualidade e quantidade de dejetos gerados, que eram facilmente manejados na propriedade (Giroto, 2007). No entanto, nos anos 1960-70 a criação passou a ser realizada sob o sistema de integração com a agroindústria que reconfigurou a atividade. As operações, desde a produção dos animais até a comercialização no mercado interno e externo, passaram a ser coordenadas pelas agroindústrias (Miranda, 2009). Foi estabelecida uma cadeia produtiva altamente tecnificada, desde o melhoramento genético, passando pela nutrição, e até em granjas, abatedouros e indústria de processamento (Embrapa, 2004; Miranda, 2009). Nas unidades de criação animal, há uma considerável elevação na concentração de animais e, conseqüentemente, de resíduos gerados, que passam a se tornar um problema devido falta de área agrícola suficiente para sua distribuição em taxas calculadas para o fornecimento de nutrientes para as culturas. (Mattias, 2006).

Atualmente, a carne suína é a mais produzida e consumida no mundo, aproximadamente 50% do consumo global de carnes (Silveira & Talamini, 2007). O Brasil é o quarto maior produtor do mundo, atrás da China, Estados Unidos e Alemanha, conferindo à suinocultura grande importância para a economia nacional, movimentando a indústria, gerando empregos e fixando o homem no campo.

Na região sul do Brasil, onde a produção de suínos ocorre, predominantemente, em pequenas propriedades familiares, os grupos empresariais e cooperativos, formados em meados do século XX, respondem por 72% dos abates sob inspeção federal (Miranda, 2009). O maior rebanho do Brasil é do estado de Santa Catarina, cerca de 20% do total. Nota-se a vocação e grande capacidade produtiva do estado por seus índices de produtividade semelhantes e/ou superiores aos europeus e americanos (Embrapa, 2014).

Tal produtividade se deve, sobretudo, ao melhoramento genético dos animais, e manejo nutricional, ambos coordenados pela agroindústria (Miranda, 2009). Atualmente, a ração é balanceada de acordo com as exigências nutricionais dos suínos, que dependem de vários fatores como raça, linhagem, sexo, estágio de desenvolvimento do animal, nível energético da ração, disponibilidade de nutrientes, estado sanitário do animal, entre outros (Mattias, 2006).

Além de nutrientes orgânicos e inorgânicos, a ração oferecida aos suínos pode conter metais tóxicos, tais como Pb, Cd, Cr e Ni que, geralmente, estão associados às impurezas presentes no concentrado mineral e vitamínico utilizado como fonte de micronutrientes (Cu, Zn, Fe, Mn, entre outros). Estes metais podem ser transferidos para o dejetos dos animais, devido à baixa assimilação desses nutrientes pelos suínos (López-Alonso et al., 2012; Wang et al., 2013), associando-se à fração fina (0,2-20 µm) desse resíduo (Tella et al., 2013).

O dejetos líquido suíno (DLS) é composto basicamente de fezes, urina e água, e suas concentrações (nutrientes, matéria seca) podem variar de acordo com o sistema de criação, do manejo adotado, idade dos animais, alimentação e, principalmente, da quantidade de água utilizada (higienização das instalações e desperdícios nos bebedouros) (Mallmann, 2013; Embrapa, 2004). Representa uma importante fonte de macro e micronutrientes para as lavouras. Em regiões produtoras de suínos, é geralmente utilizado como fertilizante e condicionador de solo, devido sua alta oferta e seu reconhecido potencial agrônômico (Scherer & Baldissera, 1994; Embrapa, 2004; Veiga et al., 2012). Elevação nos teores de P, K, Ca, entre outros nutrientes, tem sido verificado em vários trabalhos (López-Alonso et al., 2012; Veiga et al., 2012). Entretanto, apresentam nutrientes em quantidades desproporcionais em relação à capacidade de extração das plantas (CQFS - RS/SC, 2004).

Por outro lado, a elevação dos teores de MPs no solo, inclusive em formas biodisponíveis, decorrente de aplicações contínuas de doses elevadas de DLS tem sido relatada desde a década de 1980, até os dias atuais, por diferentes autores nos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Scherer et al, 1984; Scherer & Baldissera, 1994; Scherer et al, 1997; Simioni et al, 2002; Mattias, 2006; Giroto, 2007; Giroto et al, 2010; Mattias, 2010; Veiga et al, 2012; Mallmann, 2013; Pandolfo & Veiga, 2014). O aumento nos teores de MPs no solo ocorre, principalmente, na camada superficial (0-20 cm) (Tiecher et al., 2013), mas também tem sido observado em camadas mais profundas (20-40 cm) (Pandolfo & Veiga, 2014). Além da elevação dos teores de MPs, o DLS pode causar elevação dos teores de Al, em decorrência do abaixamento do pH.

Os MPs presentes no solo podem ser mobilizados através de reações de dessorção, dissolução/solubilização e complexação. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), adsorção competitiva, agentes quelantes, insumos orgânicos, atividade microbiológica e salinidade podem elevar a dessorção e dissolução de MPs (Bolan et al., 2014; Shahid et al., 2012).

A elevação nos teores de MPs no solo pode estimular a exsudação de AOBPMs pelas plantas e microorganismos (Magdziak et al., 2011), podendo afetar a especiação dos MPs através da redução do pH, aumento do carbono orgânico dissolvido (COD) e da liberação de H^+ pela desprotonação de grupos de ácidos carboxílicos (Shahid et al., 2012). Por outro lado, os MPs podem ser retidos no solo, principalmente, através de adsorção, precipitação e complexação (Bolan et al., 2014).

O objetivo geral deste trabalho foi estudar os efeitos da aplicação de dejetos líquidos de suínos e da intensidade de remoção de nutrientes, na dinâmica de MPs (Cu, Zn, Mn, Ni e Pb) em Nitossolo Vermelho Distrófico, após três aplicações de DLS, no município de Campos Novos, em Santa Catarina.

Os objetivos específicos foram: caracterizar a ração oferecida aos animais; o DLS manejado em esterqueiras; avaliar os teores pseudototais e biodisponíveis de MPs no solo, e o acúmulo desses elementos em plantas de um consórcio anual de inverno adubado com DLS.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Metais Pesados no Solo

São considerados metais pesados (MPs) os elementos químicos com densidade maior que $6,0 \text{ g cm}^{-3}$, ou que possuem o número atômico maior ou igual a 20 (Amaral Sobrinho et al., 2009). Também são conhecidos como “Elementos (ou Metais) Traço”, por apresentarem teores inferiores a 0,1% no ambiente, e a 0,01% nos seres vivos. Alguns são chamados de “micronutrientes” por serem essenciais aos seres vivos, podendo ser precursores de processos metabólicos, participar de reações de ativação enzimática e formação de tecidos, entre outros. Entretanto, a diferença entre a faixa ótima de absorção e a de toxicidade dos micronutrientes, geralmente, é pequena. Por isso, esse grupo de metais também pode ser chamado de “potencialmente tóxico”. Por outro lado, alguns MPs não fazem parte de nenhum processo bioquímico conhecido, quando são chamados de “metais tóxicos”. Neste caso, não há faixa ótima de absorção, e apenas uma faixa de tolerância seguida de toxicidade. Segundo a Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR*), três das dez substâncias conhecidas de maior risco ao homem estão no grupo dos elementos denominados MPs (As, Pb e Hg) (ATSDR, 2011).

Os MPs podem ser constituintes das rochas, participando de minerais primários. São liberados pelo intemperismo para o solo, onde suas concentrações naturais estão relacionadas ao material de origem, pedogênese, teor e composição das argilas, matéria orgânica (Oliveira, 1996). A maior abundância natural de metais pesados é encontrada em solos formados sobre rochas básicas, ao contrário dos originados de rochas ácidas ou sedimentares (Amaral Sobrinho et al., 2009).

Atividades antrópicas também podem adicioná-los ao solo, elevando seus teores a níveis tóxicos ou potencialmente tóxicos a biota, gerando poluição. Na agropecuária podem se ressaltar a utilização de fertilizantes minerais, agrotóxicos, herbicidas, resíduos de produções animais, entre outros (Marques et al., 2002).

Podem se encontrar em diferentes formas químicas no solo. Assumindo formas químicas estáveis devido à alta reatividade com argilominerais e grupos funcionais da matéria orgânica, quando tendem a se acumular no solo. Entretanto, há formas lábeis, como as solúveis (íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos), que podem lixiviar e contaminar águas subterrâneas, sendo também disponíveis à biota, acumulando nas redes tróficas (Odum, 1988; Dortzbach, 2009).

Os metais pesados podem estar associados com a fase sólida do solo através de reações de sorção, precipitação, complexação e oxirredução, nas fases inorgânica e orgânica. Sua mobilidade e biodisponibilidade dependem do pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica, composição e força iônica da solução, entre outros. As reações são influenciadas pela superfície específica, textura, composição da matéria orgânica, tipo e composição mineralógica da fração argila (Sposito, 2008).

2.1.1. Dinâmica dos metais pesados no solo

Os MPs podem ser imobilizados no solo através de reações de adsorção, precipitação e complexação, e são mobilizados principalmente por dessorção, troca de ligantes, dissolução e absorção pelas plantas. O destino dos MPs depende das propriedades do solo e fatores ambientais (Bolan et al., 2014).

O equilíbrio dinâmico entre os MPs na solução e na fase sólida depende das propriedades do solo e da composição da solução do solo. A influência da natureza dos

ligantes, nos processos de sorção, é determinante na concentração dos MPs na solução do solo. A adsorção específica de ânions tende a aumentar a carga negativa sobre as partículas do solo, aumentando, assim, a adsorção de metais (Amaral Sobrinho et al., 2009).

Valores de pH maiores que 6 reduzem a atividade dos MPs livres no solo, devido ao aumento da carga dependente do pH na superfície em óxidos de Fe, Al e Mn; à quelação pela matéria orgânica; ou precipitação na forma de carbonatos, co-precipitação de óxidos metálicos, e aumento da CTC (Bolan et al., 2011).

Com a elevação do pH, grupos funcionais da matéria orgânica (carboxílicos, fenólicos, álcool e carbonil) se dissociam, aumentando a afinidade dos ligantes para os MPs. A complexação pela matéria orgânica varia em função de diversos fatores, em interações controladas pelo pH da solução do solo, força iônica, a especiação dos MPs, presença de algum cátion dominante, e/ou de ligantes orgânicos e inorgânicos (Bolan et al., 2014).

A precipitação é o processo predominante em solos com o pH mais elevado e na presença de ânions, tais como, CO_3^{2-} , OH^- e HPO_4^{2-} , e onde a concentração de MPs é, relativamente, alta. A precipitação de fosfatos / carbonatos metálicos é considerada um dos mecanismos de imobilização de MPs no solo. O P reduz a lixiviação de Cd, Pb e Zn, por reduzir a concentração de MPs na solução do solo pela precipitação de fosfatos metálicos (Mcgowen et al., 2001). A calagem também favorece a retenção de MPs no solo pela formação de carbonatos metálicos (Bolan et al., 2001).

A co-precipitação de metais, especialmente na presença de óxidos férricos de baixa cristalinidade, gera mudanças significativas nas propriedades químicas da superfície do substrato, podendo ser mais eficiente que a adsorção na remoção de MPs da solução do solo (Lu et al., 2011; Violante et al., 2007).

2.1.2. Biodisponibilidade de metais pesados

Os MPs biodisponíveis são aqueles que potencialmente podem vir a ser absorvidos pelos seres vivos e entrar na teia trófica. A fração biodisponível é resultante da interação entre os constituintes do solo, do resíduo aplicado, atividade radicular e microbiana. Irá variar em função da presença no solo de constituintes orgânicos, como os compostos orgânicos de baixo peso molecular, de alta solubilidade, e os de maior recalcitrância, como os ácidos húmicos e humina; e inorgânicos como óxidos de Fe e Al, silicatos, fosfatos e carbonatos. (Berton, 2000). Para entrar na raiz da planta, o MP deve entrar em contato com a raiz (acessibilidade física), em uma forma particular (acessibilidade química), para ser transportado através da membrana (Bolan et al., 2014).

A absorção de MPs pelas plantas ocorre a partir da solução do solo. Logo, os teores totais e pseudototais não são bons indicativos da disponibilidade para as plantas (fitodisponibilidade). A estimativa do teor fitodisponível pode ser relacionada com sua solubilidade em água. Na avaliação da transferência dos MPs para a rede trófica, é comum a correlação das quantidades acumuladas nas diferentes partes das plantas com os teores extraídos por: ácidos minerais (Ex. $1 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$); soluções salinas (Ex. $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$); soluções tampão (Ex. $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4 \text{OAc}$); e os agentes quelantes (Ex. EDTA, DTPA), que são considerados adequados na predição de biodisponibilidade (Bolan et al., 2014).

Em procedimentos de fracionamento geoquímico, as primeiras frações são consideradas as mais acessíveis às plantas, já que o poder de solubilização aumenta a cada fração. Contudo, a distribuição dos metais pode ser considerada uma estimativa, devido à subjetividade de suas etapas (Bolan et al., 2014).

2.2. Metais Pesados na Suinocultura

Para a adequada manutenção corporal, crescimento, reprodução e lactação, as rações devem fornecer energia, aminoácidos, minerais e vitaminas. As dietas apresentam, em geral, excesso de nutrientes como fator de segurança, devido à variabilidade nutricional de componentes das rações, ou para compensar a disponibilidade do nutriente na matéria prima. Elementos inorgânicos essenciais aos suínos são adicionados à ração através de concentrados mineral e vitamínico, incluindo micronutrientes, e são adicionados, principalmente, nas formas de sulfatos, carbonatos e cloretos. (Mattias, 2006).

Os mais abundantes na suinocultura são: Cu; Zn; Mn, e Fe, por apresentarem ação farmacológica com efeito bactericida, além de estimular o crescimento de leitões. Entretanto, estes concentrados podem apresentar metais tóxicos como impurezas (Mattias, 2006). Acrescenta-se o fato de que o aproveitamento nutricional é, geralmente, baixo ou muito baixo (entre 5 e 30% para a maioria dos elementos). Os nutrientes e MPs não assimilados poderão ser excretados nas fezes e urina, dando origem a um dejetos com elevados teores de nutrientes e a presença de MPs (Silva, 1996; Miranda, 2009).

O custo com fertilizantes repercute, significativamente, no custo total da produção agrícola brasileira, que depende da importação de grande parte do nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) que são importados na seguinte proporção de consumo: 75%, 50% e 93%, respectivamente (CNA, 2013). Uma alternativa bastante difundida é a utilização de dejetos animal, que pode apresentar teores nutricionais suficientes para substituir parcial ou totalmente os adubos minerais; permitindo a ciclagem de nutrientes oriundos do sistema integrado de produção, com menor custo e risco de danos ao ambiente (Dortzbach, 2009).

Apesar do aporte de matéria orgânica ser considerado pequeno devido ao baixo teor de matéria seca (Scherer et al., 2010), a abundância de nutrientes no DLS, principalmente o N amoniacal (80% do N total) é relatada por Sevrin-Reyssac et al. (1995). Em média, a produção de dejetos diários de um suíno adulto é composta por 25 a 30 gramas de N e 23 gramas de polifosfatos (P_2O_5). Na fração líquida dos dejetos, o N e o P estão presentes na proporção de 85% e 15%, respectivamente, do seu conteúdo total. O N se encontra, principalmente, na forma solúvel e o P na forma orgânica. A lenta decomposição dos compostos orgânicos apresenta, em geral, um maior efeito residual no solo, tornando os nutrientes disponíveis num maior espaço de tempo, podendo elevar a fertilidade do solo e a produtividade das culturas (Scherer et al., 1984).

Sua difundida utilização se deve principalmente aos elevados teores de nutrientes, bem como a aspectos econômicos. (Embrapa, 2004). A aplicação de DLS como fertilizante deve respeitar a legislação específica (Ver item 2.4), e ser baseada na capacidade de suporte do solo e de exportação das culturas. Pois, devido à presença de MPs, pode elevar a concentração desses elementos no solo a níveis potencialmente tóxicos (Scherer, 1997; Giroto, 2007; Mattias et al., 2010; Veiga et al., 2012).

Após aplicações sistemáticas de DLS em um Nitossolo Vermelho, foram observadas, além da elevação dos níveis de macronutrientes, elevações nos teores trocáveis de Cu e Zn desde a camada superficial (0-2,5 cm) até 40 cm de profundidade (Pandolfo & Veiga, 2014). Em um Latossolo Vermelho, foi verificado que a profundidade até onde ocorreu aumento nos teores de Cu e Zn foi proporcional à dose de DLS aplicada (Cassol et al, 2011). Os MPs adicionados ao solo pelo DLS podem apresentar diferentes solubilidades de acordo com o tipo de solo. Simioni et al. (2002) observaram maior solubilidade de Cu e Zn em Latossolo quando comparado a Cambissolo e Nitossolo.

Segundo Mattias (2006), alguns solos observados em Santa Catarina (Argissolos, Cambissolos, Neossolos, Nitossolos e Latossolos), podem não apresentar atributos químicos favoráveis ao recebimento sistemático de DLS, devido à baixa capacidade máxima de sorção

de Cu e Zn (MPs abundantes no DLS), que podem se ligar de forma não específica às frações coloidais do solo, podendo ser transferidos para camadas mais profundas do solo e para águas subsuperficiais. Já a capacidade máxima de sorção de Ni e Pb pode ser considerada elevada nesses solos, porém com baixa energia de ligação, proporcionando sua liberação e mobilidade no solo (Mattias, 2006). Na camada superficial do solo, os limites de concentração de Cu estabelecidos pela legislação podem ser atingidos, a partir de um solo nativo, em aproximadamente 15 anos (Latosolo) e 25 anos (Argissolo) de aplicações sistemáticas de DLS (Mallmann, 2013).

2.3. Metais Pesados em Lavouras Anuais

A principal via de transferência dos MPs adicionados a solos agrícolas à rede trófica é a absorção pelas plantas. As plantas podem ser consideradas como um reservatório de MPs presentes no solo, já que podem acumular esses elementos em seus tecidos devido à grande habilidade de se adaptar a várias condições químicas do ambiente (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Os MPs absorvidos pelas plantas podem participar de processos metabólicos vitais (micronutrientes), mas também podem ser armazenados em células como compostos inativos. Podem também afetar a composição química de plantas, causando danos visíveis ou não (Nogueira, 2008). Os teores de MPs absorvidos pelas plantas variam em função dos seus teores e formas químicas no solo, das características do solo e da fonte dos MPs, além da fisiologia e dos mecanismos de absorção da planta cultivada (Malavolta, 2006).

A translocação e redistribuição de elementos não essenciais na planta dependem dos transportadores, das rotas metabólicas, das características, comportamento e semelhança química desses elementos com os micronutrientes envolvidos nos processos metabólicos. As espécies vegetais expressam grande variabilidade quanto à sensibilidade aos metais, de modo que a tolerância ou a sensibilidade também pode ser variável entre variedades da mesma espécie vegetal. Assim, os estudos da capacidade que cada planta tem de absorver e translocar os MPs, em função das características do DLS aplicado, são estratégicos na avaliação dos riscos ambientais decorrentes de fertilizações sistemáticas com esse resíduo (Pires, 2003; Nogueira, 2008).

Em plantas de milho adubadas com lodo de esgoto a concentração de alguns MPs pode variar em função do órgão da planta (Gomes et al., 2006). Baixas concentrações de Pb, Cd e Cr na parte aérea e acúmulo nas raízes foram observadas em plantas de milho adubadas com lodo de esgoto (Barriquelo & Lenzi, 2001; Merlini et al., 2010). Em solo contaminado de área industrial, com elevados teores de MPs, cultivado com arroz e soja (Silva et al., 2007) também foi verificado acúmulo de Cd, Cu, Fe e Pb nas raízes. Em plantas de milho adubadas com lodo de esgoto, a absorção competitiva entre MPs semelhantes promoveu a diminuição dos teores de Ba (Merlini et al., 2010) e Cu (Gomes et al., 2006) nos tecidos vegetais.

Efeitos negativos em plantas de milho, devido ao acúmulo de MPs decorrente de aplicações sistemáticas de DLS, foram estudados por Giroto et al. (2013). Estes autores observaram que o acúmulo de Cu não afetou o crescimento das plantas, entretanto promoveu a redução de massa fresca e do número de folhas. Segundo esses autores, o aumento da peroxidação lipídica na parte aérea, devido à capacidade do Cu de desencadear estresse oxidativo em tecidos de plantas, elevou a produção de espécies de oxigênio reativo pelas reações redox entre Cu^{2+} e Cu^+ .

2.4. Legislação para Uso de Dejetos de Suínos na Agricultura

A suinocultura pode gerar impactos ambientais em escala local e até global, com influência na qualidade do ar, das águas e do solo. Devido ao interesse internacional na preservação dos recursos naturais, o Brasil sofre pressões de imposição de barreiras não tarifárias. Tanto o mercado nacional, como o internacional, depende de um conjunto de garantias e certificações que promovam segurança jurídica, social e ambiental ao setor.

Quanto mais intensificada a suinocultura e maior a importância econômica de uma determinada região, mais desenvolvida e maior a cobrança da legislação ambiental inerente à atividade. As políticas públicas devem acompanhar o rápido desenvolvimento tecnológico e crescimento das produções, focando na prevenção e mitigação dos riscos ambientais, incluindo a capacitação dos produtores, com uma estrutura institucional fortalecida (FAO, 2006).

2.4.1. Legislação internacional

Apesar das diferentes características produtivas, ambientais, sociais e econômicas entre os países produtores de carne suína, muitas diretrizes e conceitos são semelhantes. A fim de se evitar experiências mal sucedidas e seguir os bons exemplos, algumas normas são baseadas em legislações de países com realidades distintas. Quando readequadas ao cenário local podem apresentar resultados satisfatórios, entretanto, ao se menosprezar diferenças importantes, tanto a cadeia produtiva, quanto a qualidade ambiental pode ser seriamente impactada.

A legislação brasileira apresenta semelhanças com as de outros países, como da França e dos Estados Unidos da América (EUA), por exemplo. Alguns pontos em comum entre as normas brasileiras e de outros países são: a utilização do DLS baseada em referenciais agrônômicos; distâncias mínimas entre as instalações da atividade e as fontes de recursos naturais, e limite máximo de aplicação anual de DLS no solo, entre outros.

Apesar da paridade em certos pontos, em países como EUA e Malásia, a distribuição geográfica da suinocultura é determinada após a identificação de regiões com altas densidades de animais, e regiões com potencial de crescimento da atividade. Na Europa, a suinocultura é analisada como um todo, como as exigências no manejo nutricional, que interferem diretamente no manejo dos dejetos. As legislações nesse continente baseiam-se mais na gestão ambiental do que na resolução dos problemas legais.

2.4.2. Legislação brasileira

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta as competências para o licenciamento nas esferas federal, estadual e distrital, as etapas do procedimento de licenciamento, entre outros fatores a serem observados pelos empreendimentos passíveis de licenciamento ambiental. Os órgãos ambientais competentes e os órgãos setoriais do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) deverão compatibilizar os processos de licenciamento com as etapas de planejamento e implantação das atividades modificadoras do meio Ambiente com a natureza, o porte e as peculiaridades da atividade.

2.4.3. Licenciamento ambiental

Através do licenciamento ambiental o órgão ambiental autoriza a localização, instalação, ampliação e operação de empreendimentos e atividades que possam, de qualquer forma, causar degradação ambiental. O empreendedor é obrigado a buscar o licenciamento

ambiental junto ao órgão competente, desde as etapas iniciais de seu planejamento e instalação até a sua efetiva operação. Com natureza autorizativa, a licença ambiental pode ser revogada ou cancelada caso as condições estabelecidas pelo órgão ambiental não sejam cumpridas.

A legislação brasileira exige (a) Licença prévia (LP), no período de avaliação de viabilidade do empreendimento, declara a viabilidade do projeto quanto aos impactos e diretrizes de uso do solo; (b) Licença de Instalação (LI), que autoriza a instalação do empreendimento ou atividade, dando validade à estratégia ambiental proposta na fase de planejamento; (c) Licença de Operação (LO) que permite, por tempo finito, a operação do empreendimento, com base em vistoria, teste de operação ou qualquer meio técnico de verificação.

Santa Catarina

A Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (FATMA) é responsável por normatizar a suinocultura em Santa Catarina. A atividade é contemplada com as Instruções Normativas nº 41 de 2008 e nº 11 de 2014. Esta trata das solicitações das licenças, aquela determina os Termos de Ajustamento de Conduta da Suinocultura.

No licenciamento são consideradas as características da propriedade, ocupação e utilização do solo, sistema de armazenamento e, destino dos dejetos tratados, entre outras. A FATMA ainda recomenda, entre outras medidas técnicas, afastamento de zonas urbanas, armazenamento de água de chuva, dimensionamento e sistema de segurança de esterqueiras.

O tratamento do dejetos suíno deve passar por fermentação, em esterqueiras ou biodigestores, de no mínimo 40 dias. A esterqueira é uma das infraestruturas mais difundidas entre os produtores, por apresentar baixo custo e facilidade de construção e manutenção, quando comparado com outras formas de manejo do resíduo. Sua estrutura é parecida com um grande tanque, onde o DLS é submetido à degradação pela atividade de bactérias facultativas e estritamente anaeróbias. Em condições de clima ameno, esse sistema pode perder eficiência, devido à diminuição da velocidade de decomposição da matéria orgânica, em função da redução do metabolismo microbiano. Entretanto, o aumento da temperatura ambiente favorece a atividade biológica, acelerando a transformação da matéria orgânica do DLS e aumentando a volatilização de gases (Santos et al., 2007).

Sua aplicação no solo deve seguir as recomendações de adubação do Manual de Adubação e Calagem do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A aplicação deve ser acompanhada de laudo de análise de solos com menos de um ano de expedição e Anotação de Responsabilidade Técnica (ART); sendo que a aplicação não deve exceder $50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

O produtor que não disponibiliza área suficiente para aplicação do dejetos gerado em suas instalações deve firmar contratos com vizinhos (no máximo 5), e apresentar o croqui georreferenciado dessas áreas; caso contrário o plantel deverá ser reduzido. O produtor com criações de grande porte deve apresentar área própria suficiente para dispor adequadamente pelo menos 50% do dejetos gerado; devendo submeter à aprovação da FATMA a adoção de sistemas de tratamento que reduzam a carga excedente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Experimento de Campo

O experimento é parte integrante do projeto: “avaliação de atributos de solo e de planta e remoção de nutrientes através do manejo da fitomassa das culturas, em solos fertilizados com dejetos líquidos de suínos”; que é conduzido desde a primavera de 2009, sob a responsabilidade da Estação Experimental de Campos Novos/SC (EECN), da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI); cujo objetivo é avaliar os efeitos de doses de DLS, proveniente de esterqueira, sobre a produção vegetal e atributos de diferentes tipos de solo, visando estabelecer doses adequadas de DLS para os diferentes sistemas de manejo da fitomassa das culturas estudadas, com base na exportação de nutrientes e atributos de solo e de planta.

3.1.1. Área experimental

O experimento de campo foi conduzido no município de Campos Novos (SC), no Planalto Sul Catarinense (Figura 1), no campo experimental da EECN, localizado no km 342 da BR 282 (27°23'02"S, 51°13'29"O, 934m de altitude) (Figura 2).

De acordo com a classificação de Köppen, o clima da região é classificado como Cfb, temperado propriamente dito. No mês mais frio do ano, a temperatura média permanece abaixo de 18°C (mesotérmico). Os verões são frescos, a temperatura média no mês mais quente é inferior a 22°C. Não há estação seca definida (Pandolfo et al., 2002).



Figura 1. Localização do município de Campos Novos no Estado de Santa Catarina. (Fonte: wikipedia.com.br, Acesso em junho de 2015).

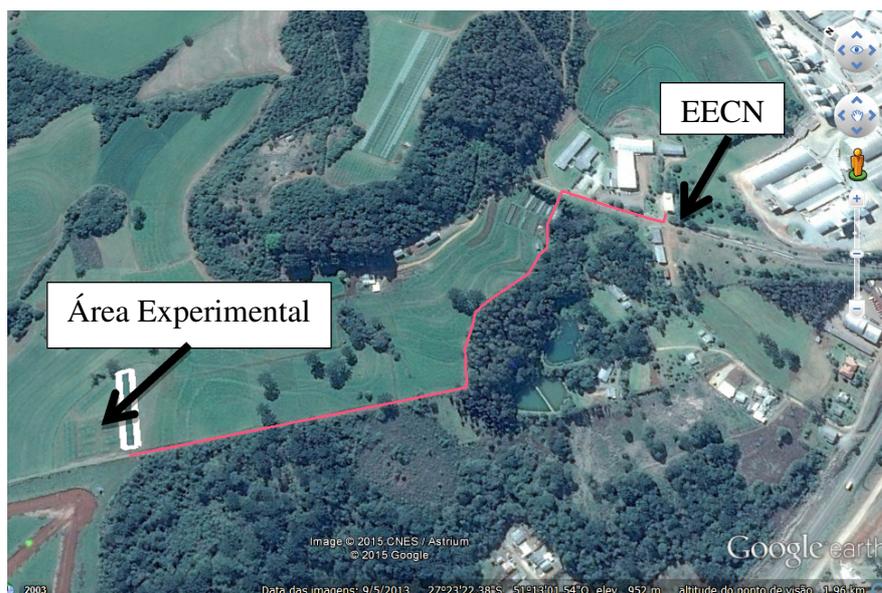


Figura 2. Área experimental na Estação Experimental de Campos Novos (EECN), da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). (Fonte: Google Earth, imagem de 09/05/2013. Acesso em junho de 2015).

3.1.2. Solo

O experimento foi conduzindo em área de Nitossolo Vermelho Distrófico (Santos et al., 2013), cujo material de origem é o basalto. A Tabela 1 apresenta os teores de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (C org), fósforo (P) e potássio (K) e valores de pH no solo sem a aplicação de DLS. Os atributos físicos da área constam na Tabela 2. Apresenta elevados teores de argila de baixa atividade, inclusive no horizonte A, e, principalmente, no horizonte BOs Nitossolos podem apresentar aspecto de fendilhamento, devido à alta expansão e contração pelo umedecimento e secagem do material do solo, pelos altos teores de argila. É um solo profundo e bem drenado (Embrapa, 2006).

Tabela 1. Teores de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (C org), fósforo (P) e potássio (K) e valores de pH no solo sem aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Camada	MO*	C org*	pH**	P**	K**
Cm	kg kg ⁻¹			mg dm ⁻³	
0-2,5	3.7	2.1	5.2	8,9	287
2,5-5	3.3	1.9	5.1	8,1	230
5-10	3.6	2.1	5.1	6,2	160
10-20	3.5	2.0	5.2	4,3	97
20-40	3.4	2.0	5.2	3,9	76
40-80	3.9	2.3	-	-	-

* Fonte: Pandolfo (Dados não publicados); **Pandolfo & Veiga, 2014.

Tabela 2. Atributos físicos do solo.

Camada	DA	RP ₆₀₀	PT	MA	ME	MI	Areia	Silte	Argila	MAD _{EA}	IEA
Cm	kg dm ⁻³	MPa		-----m ³ m ⁻³	-----			----kg kg ⁻¹	----	m m	
0-5	0,89	2,00	0,58	0,18	0,10	0,30	28	350	622	2,44	0,86
5-10	1,00	2,36	0,58	0,16	0,10	0,30	19	316	666	2,36	0,78
12-17	1,06	3,29	0,61	0,12	0,11	0,35	20	333	648	2,08	0,70

DA: Densidade Aparente; RP: Resistência a penetração do solo com tensão de água a 600 kPa; PT: Porosidade Total; MA: Macroporos; ME: Mesoporos; MI: Microporos; MAD_{EA}: Média Aritmética do Diâmetro dos agregados estáveis em água; e IEA: Índice de Estabilidade do Agregado. Fonte: Oliveira et al, 2014.

3.1.3. Desenho experimental

Os tratamentos constaram de três intensidades de remoção de nutrientes, dispostos nas parcelas principais, com dimensões de 5 x 20m, e três doses de DLS nas subparcelas, com dimensões de 5 x 5m. O DLS utilizado foi proveniente de animais em fase de terminação, e manejado em esterqueiras. A aplicação foi superficial (Figura 3). O delineamento experimental foi em blocos ao acaso com parcelas subdivididas e quatro repetições.

As intensidades de remoção de nutrientes estão relacionadas ao manejo da fitomassa aérea das culturas e são descritas a seguir: (a) remoção da massa verde das culturas de inverno e verão, simulando fenação e silagem, respectivamente (FS); (b) manutenção da cobertura do solo pelas culturas no inverno e remoção da massa verde das culturas de verão, simulando silagem (CS); e (c) manutenção da cobertura do solo pelas culturas no inverno e remoção dos grãos da cultura de milho (CG). Nas subparcelas, além da testemunha, sem adubação (E000), foram aplicadas três doses de DLS, a saber: a) 25 (E025); b) 50 (E050); e c) 100 (E100) m³ ha⁻¹ cultivo⁻¹, no pré-plantio dos cultivos de verão e inverno, ou seja: 50, 100 e 200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente.



Figura 3. Aplicação superficial das doses de dejetos líquidos de suínos na área experimental (Foto: Carla Maria Pandolfo, 2013).

3.1.4. Amostragem e preparo das amostras

Para realização das análises, foram coletadas amostras dos seguintes materiais: (A) ração oferecida aos suínos em fase de terminação; (B) DLS manejado em esterqueiras; (C) amostra de terra proveniente de seis camadas do solo; (D) Plantas cultivadas no período de inverno.

Três amostras de ração foram coletadas na mesma unidade produtora fornecedora de DLS para o experimento. As amostras foram secas até peso constante, submetidas à moagem e peneiradas com peneira de 1 mm. Posteriormente, foram analisadas em triplicata. Seis amostras de 500 ml de DLS foram coletadas: uma no outono, outra na primavera de 2013, e quatro no outono de 2014. As amostras foram mantidas congeladas até que todas as demais fossem coletadas. A fim de se obter volume suficiente para os procedimentos analíticos, as amostras foram misturadas e homogeneizadas. Uma alíquota de dois litros foi reservada para a extração dos ácidos húmicos (AH). Para as análises na fração líquida e no sedimento (fração sólida), uma alíquota de 400 ml foi submetida à centrifugação a 4.000 rpm por 60 minutos e posterior filtração lenta. O restante do DLS (600 ml) foi seco em estufa, com temperatura de ± 40 °C e moído em almofariz. As análises dos MPs no DLS foram realizadas com seis repetições analíticas. As concentrações foram calculadas em função do teor de matéria seca do DLS.

Foram coletadas amostras compostas de terra, a partir de três subamostras, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-40 e 40-80 cm, após o terceiro cultivo fertilizado com DLS, utilizando sequencialmente pá reta e trado holandês. As amostras de terra foram secas à sombra, peneiradas com peneira de malha de 2 mm (nº10 ABNT) e homogeneizadas, obtendo-se a terra fina seca ao ar, posteriormente passadas em almofariz de ágata.

O consórcio de aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.) + azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) foi amostrado no período de colheita para produção de feno, durante o enchimento dos grãos da aveia. A área útil de amostragem das plantas foi de 0,25m² (0,5 x 0,5m). A parte aérea foi cortada rente à superfície do solo, e as raízes foram colhidas na camada de 0-20 cm de profundidade do solo e posteriormente separadas da terra e lavadas com água destilada e deionizada. Ambas as partes das plantas foram secas em estufa de circulação forçada de ar à ± 60 °C até peso constante, moídas em moinho de facas.

3.2. Métodos Analíticos

3.2.1. Análises em amostras de ração, DLS e tecido vegetal

Foram avaliados os teores totais de Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb nas amostras de ração e de DLS. Os teores de Fe, Cr, Co e Cd não foram avaliados nas amostras de terra. O primeiro devido ao material de origem do solo, que proporciona elevados teores desse metal no solo, e os demais pelos baixos teores encontrados na ração e no DLS (ver item 4.2).

A análise dos MPs na ração, no DLS e nos tecidos vegetais se deu a partir da digestão em sistema fechado e HNO₃, utilizando o método EPA 3052 (USEPA, 1996), com o Digestor MARS Xpress®. A determinação dos MPs foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), em equipamento modelo Varian 55B com capacidade sequencial rápida e correção com lâmpada de deuterium. Para validação foram utilizados os seguintes materiais de referência certificado: NIST – 2782 (Industrial Sludge), NIST – 1573a (Tomato Leaves) (Tabela 3). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) das análises são apresentados na Tabela 4.

Nas amostras de DLS, também foram determinados os teores de C orgânico e MPs na fração solúvel e no sedimentado (fração sólida). A determinação do C orgânico se deu por

titulação, após oxirredução por via úmida (Walkley-Black). Para a determinação de MPs, uma alíquota de 20 mL de cada amostra filtrada foi analisada diretamente.

As amostras de tecido vegetal foram submetidas à digestão analogamente à ração e ao DLS, com análise em EAA, e validação baseada em material de referência certificado NIST – 1573 (Tomato Leaves) (Tabela 3), com LD e LQ apresentado na Tabela 4.

Tabela 3. Teores de metais pesados, certificados e observados, em materiais de referência.

Metal		Materiais de referência		
		NIST – 2782	NIST – 1573a	NIST – 2709a
Cu	Teor certificado	2594 ± 52	4,7 ± 0,14	33,9 ± 0,5
	Teor observado	2554 ± 38	4,3 ± 0,2	33,8 ± 1
Zn	Teor certificado	1254 ± 196	30,9 ± 0,7	103 ± 4
	Teor observado	1167 ± 221	31,5 ± 0,3	97 ± 5,5
Fe	Teor certificado	26,9 ± 0,7*	368 ± 7	3,36 ± 0,07*
	Teor observado	25,8 ± 0,4*	361 ± 9	3,28 ± 0,11*
Mn	Teor certificado	–	246 ± 8	529 ± 18
	Teor observado	–	262 ± 5	532 ± 7
Ni	Teor certificado	154,1 ± 3,1	1,59 ± 0,07	85 ± 2
	Teor observado	153,7 ± 4,0	1,58 ± 0,10	81,5 ± 2
Pb	Teor certificado	574 ± 11	6,3 ± 0,3	17,3 ± 0,1
	Teor observado	581 ± 4,75	6,5 ± 0,2	17,0 ± 0,1
Cr	Teor certificado	109 ± 6,0	1,99 ± 0,06	130 ± 9
	Teor observado	112 ± 8,3	2,08 ± 0,03	127 ± 2
Co	Teor certificado	66,3 ± 4,8	0,57 ± 0,02	12,8 ± 0,2
	Teor observado	67,1 ± 3,9	0,53 ± 0,05	12,5 ± 0,8
Cd	Teor certificado	4,17 ± 0,09	1,52 ± 0,04	0,371 ± 0,002
	Teor observado	4,15 ± 0,12	1,55 ± 0,07	0,368 ± 0,07

NIST – 2782 (Industrial Sludge), NIST – 1573a (Tomato Leaves), NIST – 2709a (San Joaquin Soil). *(%).

Tabela 4. Limites Mínimos de Detecção e Quantificação para análise de metais pesados nos materiais amostrados.

Metais	Ração	Dejeto Líquido de Suínos		Amostra de Terra		Tecidos Vegetais	
		Solúvel	Total	Biodisponível	Pseudototal		
-----mg L ⁻¹ -----							
Cu	LD	0,38	0,900	0,070	0,231	0,317	0,049
	LQ	0,56	0,150	0,120	0,583	0,689	0,079
Zn	LD	0,92	0,048	0,031	0,175	0,310	0,059
	LQ	1,14	0,093	0,089	0,468	0,982	0,105
Fe	LD	1,01	--	0,081	--	--	--
	LQ	1,25	--	0,138	--	--	--
Mn	LD	0,07	0,073	0,014	0,102	0,247	0,038
	LQ	0,13	0,129	0,053	0,372	0,501	0,070
Ni	LD	0,08	0,037	0,058	0,098	0,104	0,090
	LQ	0,16	0,068	0,101	0,147	0,198	0,139
Pb	LD	0,04	0,015	0,008	0,262	0,520	0,052
	LQ	0,07	0,025	0,014	0,437	0,863	0,088
Cr	LD	0,10	--	0,032	--	--	--
	LQ	0,12	--	0,054	--	--	--
Co	LD	0,06	--	0,027	--	--	--
	LQ	0,07	--	0,046	--	--	--
Cd	LD	0,04	--	0,008	--	--	--
	LQ	0,05	--	0,013	--	--	--

LD = Limite de Detecção; LQ = Limite de Quantificação.

3.2.2. Caracterização dos ácidos húmicos obtidos a partir do DLS

a) Obtenção dos AH a partir do DLS

Os AH foram isolados e purificados a partir do DLS de acordo com a extração de substâncias húmicas recomendada pela Sociedade Internacional de Sustâncias Húmicas (*International Humic Substances Society – IHSS*). O procedimento consiste na acidificação do DLS com HCl (0,6 M) até pH 1,5, seguida de repouso por 24 horas para a precipitação dos ácidos húmicos (AH). A seguir, a suspensão foi centrifugada a 10.000 rpm durante 30 minutos e o sobrenadante coletado e filtrado com papel de filtro. Após 10 horas, a fração de ácidos fúlvicos na fração líquida foi decantada mediante procedimentos de centrifugação. Os AH foram agitados por 24 horas em contato com uma solução de HCl:HF:H₂O na proporção de 1:1:98 (v/v), para aproximadamente 100 mL g⁻¹ de AH, para a remoção de elementos minerais. A suspensão foi novamente centrifugada para eliminação da solução ácida e os AH lavados com água destilada e deionizada. Posteriormente, os AH foram transferidos para uma membrana de diálise (14 kDa cut-off) e o processo realizado contra água mili-q até o teste negativo para íons Cl⁻ usando AgNO₃ (0,1 mol L⁻¹). Em seguida, a fração AH foi liofilizada e guardada em dessecador.

b) Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (^{13}C -CP/MAS NMR)

A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP MAS ^{13}C -RMN foi realizada no aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com *probe* de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos materiais humificados foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO_2) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de 2048 *data points* para igual número de *scans* a um tempo de aquisição de 34 ms e com *recycle delay* de 5 s. O tempo de contato para a sequência em rampa de 1H ramp foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foram realizadas utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um *zero filling* igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (*line broadening*) de 70 Hz.

As regiões foram assinaladas como segue: alquilas C (CALq-H,R): 0-46 ppm; metoxilas e N-alquil C (CALq-O,N): 46-59 ppm; O-alquil C (CALq-O): 59-91 ppm; di-O-alquil C (anoméricos) (CALq-di-O): 91-110 ppm; aromático C (CAr-H,R): 110-142 ppm; O-aromático C (CAr-O): 142-156 ppm; carboxilas C (CCOO-H,R): 156-186 ppm e carbonilas C (CC=O): 186-230 ppm.

c) Caracterização mediante espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, em espectrômetro de infravermelho da marca NICOLET (FT-IR), modelo 6700, com transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilhas de KBr (5 mg de AH liofilizado + 200 mg de KBr).

d) Determinação da composição elementar das frações húmicas e relação E_4/E_6

A composição elementar foi realizada utilizando um analisador elementar Perkin Elmer 2400 CHN. As análises foram realizadas utilizando-se $1,1 \pm 0,1$ mg de amostras pesadas em micro balança acoplada ao aparelho. O padrão de referência usado foi a acetanilide (C: 71,09%; H: 6,71%; N: 10,36%).

A análise dos AH mediante espectroscopia Ultravioleta visível (UV-vis) e a obtenção dos espectros, foram realizados conforme procedimentos descritos em Canellas (2000). Os espectros de UV-vis foram obtidos numa faixa espectral de 200 a 800 nm. Os espectros foram registrados a $25\text{ }^\circ\text{C}$ com o caminho ótico constante de 1 cm, em solução preparada com 20 mg de HS e HA em 1 L de NaHCO_3 ($0,05\text{ mol L}^{-1}$), com pH 8,0. Para determinação da relação coeficiente E_4/E_6 , foi dividido o valor de absorbância em 465 nm pelo obtido em 665 nm.

3.2.3. Análises das amostras de terra

Foram determinados os teores de MPs na fração biodisponível, analogamente, à fração solúvel em ácido do método BCR, proposto por Ure (1993), extraído com ácido acético (CH_3COOH $0,11\text{ mol L}^{-1}$). Este extrator remove, simultaneamente, os MPs associados às frações químicas hidrossolúvel, trocável e ligada a carbonatos.

Os teores pseudototais foram obtidos a partir de digestão, com o Digestor MARS Xpress®, pelo método EPA 3051A (USEPA, 2007), e análise do extrato em EAA. Os resultados foram validados com base no material de referência certificado NIST – 2709a (San

Joaquin Soil) (Tabela 3). Os limites de detecção e quantificação estão apresentados na Tabela 4.

3.2.4. Análise estatística

Os dados de solo foram submetidos à análise de variância e, quando verificada significância pelo teste F, foram ajustadas, individualmente, para cada camada de solo, equações de regressão que melhor descrevessem o fenômeno observado, aceitando-se no mínimo um coeficiente de determinação significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro. A comparação entre os manejos foi feita pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro. Também foi determinada a correlação de Pearson entre as concentrações de MPs nos tecidos vegetais e as concentrações biodisponíveis e pseudototais desse metal no solo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2. Metais Pesados na Ração e no DLS

Os teores de MPs na ração analisada são apresentados na Tabela 5. Todos os MPs investigados foram detectados nas amostras, caracterizando a ração como sendo, possivelmente, a origem desses elementos no DLS (Tabela 6). Os metais Cu, Zn, Fe e Mn são micronutrientes adicionados deliberadamente na ração, através dos concentrados minerais e vitamínicos (Mattias, 2006). Apresentaram, portanto, os maiores teores, destacando-se o Fe, que apresentou, aproximadamente, sete, cinco e quase duas vezes os teores de Cu, Mn e Zn, respectivamente. Entretanto, a adição de Ni, Pb, Cr, Co e Cd é involuntária, pois são tóxicos, já que não se tratam de micronutrientes. A detecção desses elementos sugere a presença de impurezas nos ingredientes utilizados no preparo da ração. Desse grupo de elementos analisados, pode-se destacar o Pb, que é a segunda substância de maior risco ao homem de acordo com a lista da ATSDR (2011), e apresentou uma elevada concentração na ração, quando comparada as dos micronutrientes Cu e Mn. A concentração de Pb foi cerca de metade e um terço das verificadas para os metais Cu e Mn, respectivamente. Os demais metais tóxicos foram detectados em baixos teores e, em termos quantitativos, representam menores riscos de contaminação ambiental.

Além dos MPs observados na ração analisada, outros metais como: Mo, As, e Hg foram relatados em rações de regiões produtoras de suínos da China (Wang et al., 2013) e Espanha (López-Alonso et al., 2012). Os teores de Cu, Zn e Fe no presente trabalho (Tabela 5) foram próximos aos observados em algumas rações utilizadas na Espanha. Entretanto, na China foram encontrados teores de Zn e Cu, aproximadamente, 1,5 e quatro vezes, respectivamente, mais elevados. Os demais MPs avaliados apresentaram teores inferiores aos observados por Wang et al. (2013) e López-Alonso et al. (2012), com exceção do Pb, que apresentou teores mais elevados que os observados na China e Espanha (aproximadamente duas e 50 vezes, respectivamente).

A diversidade qualitativa e quantitativa de MPs nas rações suínas se deve, principalmente, às nuances de cada sistema produtivo, como manejo nutricional, fontes das matérias primas utilizadas, entre outros fatores. A presença de MPs na ração suína é a origem pela variabilidade desses elementos no DLS.

Tabela 5. Teores totais (mg kg^{-1}) de metais pesados encontrados na ração oferecida a suínos em fase de terminação. Média de nove repetições.

Metal	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cr	Co	Cd
Total	23,9	92,02	153,15	30,98	0,23	10,75	0,34	0,08	0,05

Dos MPs avaliados na ração, apenas o Cr não foi detectado no DLS (Tabela 6), isto não significa a ausência deste MP no DLS, e sim que seus teores foram inferiores ao limite de detecção do método analítico empregado (Tabela 3). Todos os demais MPs foram encontrados, inclusive nas frações solúvel e sedimentado do DLS (Tabela 6). Apesar de o Fe ser o metal mais concentrado na ração, no DLS o mais abundante foi o Zn, que apresentou uma magnitude diferenciada dos demais micronutrientes. Em relação aos metais tóxicos, o Pb foi o que apresentou maiores teores, entretanto, diferentemente do observado na ração, no DLS o Pb não apresentou a mesma magnitude do Cu e Mn.

Os teores de MPs analisados em DLS oriundos de regiões produtoras de suínos da Espanha (Moral et al, 2008; Pardo et al., 2011), da França e Madagascar (Tella et al., 2013), do Estado de Santa Catarina (Veiga et al., 2012) e do Rio Grande do Sul (Giroto, 2008) apresentam grandes variações nas concentrações de MPs quando comparados entre si. De uma maneira geral, os MPs mais abundantes no DLS são os micronutrientes, como também foi observado neste estudo (Tabela 6). Os teores dos metais tóxicos apresentam uma maior variação, já que são adicionados à ração involuntariamente. Nem todos os metais tóxicos são encontrados no DLS, entretanto, o Pb foi observado, com grande frequência, em diferentes trabalhos (Moral et al., 2008; Pardo et al., 2011; Tella et al., 2013) em concentrações inferiores às observadas na Tabela 6. A variação na concentração de MPs no DLS se dá, sobretudo, devido às variações do tipo de ração, aproveitamento nutricional (genética animal) e manejo da granja e do DLS.

Dos MPs que foram avaliados quanto à solubilidade no DLS, destaca-se o Ni, que apesar de ser o MP de menor concentração no DLS, foi o que apresentou maior percentual solúvel (42% do total), seguido do Pb (28% do total). Os demais MPs apresentaram menores percentuais em solução, entretanto, com a magnitude de suas concentrações totais, as quantidades em solução podem se tornar relevantes. A presença de MPs na fração solúvel do DLS, possivelmente, está associada à alta percentagem de carbono solúvel no DLS (30 % do C total) (Tabela 6) e às características dos AH do DLS (item 4.3). Os MPs encontrados na fração solúvel do DLS podem estar ligados aos grupamentos funcionais dos AH, em ligações estáveis, formando complexos solúveis, que podem determinar uma maior mobilidade e biodisponibilidade desses MPs no solo.

Devido a não detecção do Cr e aos baixos teores de Co e Cd no DLS, esses elementos não foram avaliados nas frações solúvel e sedimentada no DLS, nem nos demais materiais amostrados, assim como o Fe que naturalmente é abundante no Nitossolo Vermelho, em função do seu material de origem (basalto).

Tabela 6. Teores totais, na fração solúvel e no sedimentado de metais pesados encontrados no dejetos líquido de suínos em fase de terminação, manejado em esterqueira. Médias de seis repetições analíticas.

Elemento	C	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cr	Co	Cd
Total (mg kg⁻¹)	10	71,08	345,67	83,02	81,71	1,13	4,35	ND	0,28	0,16
Sedimento (mg kg⁻¹)	3,0	58,58	306,61	--	57,07	0,48	3,13	--	--	--
Solúvel (% do total)	30	18	11	--	19	42	28	--	--	--

ND = Não Detectável pelos métodos analíticos empregados; -- = Teores não avaliados.

4.3. Ácidos Húmicos Obtidos a Partir do DLS

4.3.1. Composição elementar, relações atômicas e espectroscopia na região do ultravioleta-visível.

As quantidades de elementos presentes nos AH extraídos do DLS são semelhantes às encontradas, geralmente, nas frações de ácidos fúlvicos, isto é, baixa quantidade de carbono e elevada concentração de oxigênio (Canellas & Santos, 2005). A relação H/C mostra uma tendência à saturação de ligações no carbono pelos hidrogênios, ou seja, predomínio de cadeias alifáticas. A relação C/N destes AH é baixa, indicando o potencial de mineralização destas substâncias quando em interação com microrganismos. A relação O/C indica uma elevada oxigenação destas estruturas, o que reafirma as características *fulváticas* da fração mais humificada no DLS. A elevada relação E_4/E_6 também reafirma a baixa condensação aromática nestes AH (Tabela 7).

Tabela 7. Composição elementar, relações atômicas e espectroscopia UV-vis dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.

C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	H/C	C/N	O/C	E_4/E_6
33,1	6,02	3,76	57,12	2,18	10,27	1,29	9,01

4.3.2. Caracterização mediante FTIR

As bandas de absorção em $\sim 3298 \text{ cm}^{-1}$ indicam presença de vibrações de estiramentos (ν) –OH e/ou –NH (alcoóis, ácidos carboxílicos e amidas). As bandas em $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ e 2800 cm^{-1} pertencem a ν simétricos e assimétricos, –CH e –CH₃ alifático, respectivamente. Bandas visíveis entre 1617 cm^{-1} e 1690 cm^{-1} pertencem a ν C=C aromático, ν C=O de amida I, ν simétrico –COO-. Bandas complexas em 1300 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} correspondem a deformações δ –OH, –CH₂ e –CH₃ e ν –CO de fenóis. As bandas em $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ se correspondem com ν –OH de alcoóis alifáticos e polissacarídeos (Figura 4).

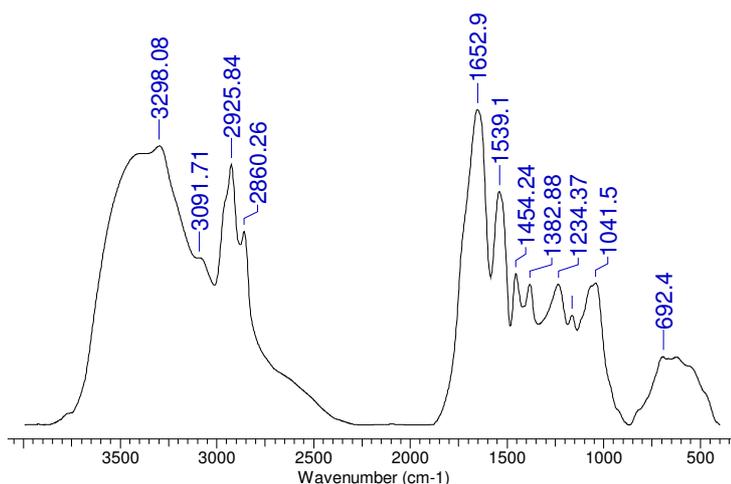


Figura 4. Espectros FTIR dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.

As características espectrais FTIR reafirmam o encontrado mediante a composição elementar. As bandas predominantes no espectro dos AH se correspondem com estruturas, fundamentalmente, alifáticas e/ou de baixa condensação aromática (2925 cm^{-1} e 2860.26 m^{-1}) e altamente oxigenadas mediante a formação de estruturas hidroxílicas (3298 cm^{-1}) e

carboxílicas (1652 cm^{-1}); ao mesmo tempo em que é possível visualizar a presença de estruturas tipo amídicas (3298 cm^{-1} e 1652 cm^{-1}). O grau de condensação aromática dos AH pode sofrer interferência do manejo que se dá ao resíduo. A redução de estruturas alifáticas e aumento de aromáticas no DLS foi observada após os tratamentos de digestão anaeróbia (Marcato et al., 2009) e digestão anaeróbia seguida de compostagem (Provenzano et al., 2014). A presença de grupos funcionais registrados na figura 4 sugere a elevada capacidade de interação com cátion de MPs, tanto em interações químicas (ligações covalentes formando complexos solúveis altamente estáveis) quanto em interações eletrostáticas mais lábeis.

4.3.3. Caracterização mediante CP MAS ^{13}C NMR

Os picos presentes entre $\sim 24\text{ ppm}$ e $\sim 33\text{ ppm}$, se corresponde a carbonos CH_3 ($^*\text{CH}_3\text{-R}$, $\text{R}=\text{alquil}$) e CH_2 ($\text{R-}^*\text{CH}_2\text{-R}'$, $\text{RR}'=\text{alquil}$) respectivamente. Os picos que se registraram em $\sim 54\text{-}55\text{ ppm}$ pertencem a carbonos CH_3 ($^*\text{CH}_3\text{-O-R}$, $\text{R}=\text{alquil}$). Os picos em $\sim 72\text{-}74\text{ ppm}$ pertencem a carbonos CH_2 ($\text{R-}^*\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}=\text{monossacarídeo}$) e os picos em $\sim 102\text{ ppm}$ correspondem a carbonos anoméricos de unidades de monossacarídeo. Os picos em $\sim 129\text{ ppm}$ pertencem a carbonos de anéis aromáticos (fenil-R, $\text{R}=\text{H}$). Picos em $\sim 172\text{-}175\text{ ppm}$ são atribuídos a COO ($\text{RO-}^*\text{CO-R}'$, $\text{R}=\text{H}$ e $\text{R}'=\text{arilo}$) e em $\sim 206\text{-}209\text{ ppm}$ a C=O ($\text{R-}^*\text{CO-R}'$, $\text{RR}'=\text{alquil}$) (Figura 5).

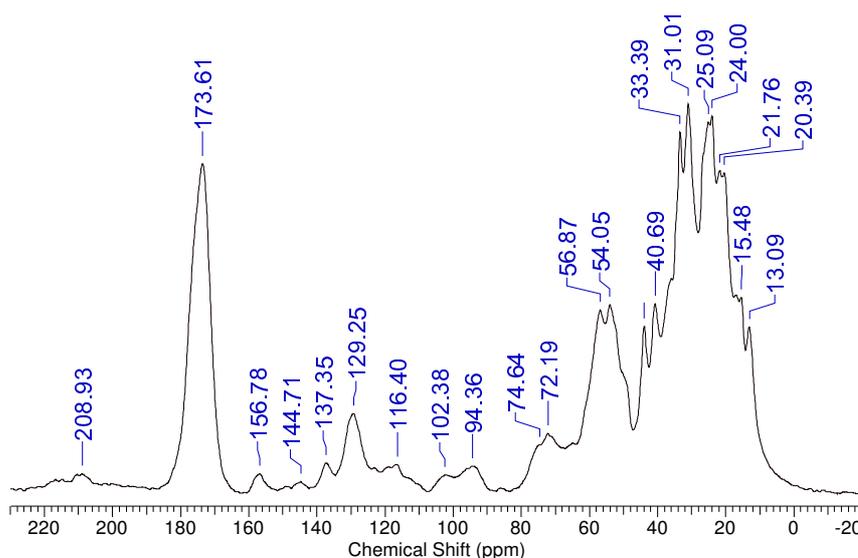


Figura 5. Espectro ^{13}C CP MAS RMN dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.

Na Tabela 8, se reafirma o predomínio estrutural nos AH do DLS correspondente com cadeias alifáticas (CAIq-H,R ; 55%) e alifáticas oxigenadas (CAIq-O,N ; 14%) e carboxilas (CCOO-H,R ; 15%). Estes dados confirmam baixa complexidade estrutural dos AH presentes no DLS, dada pela baixa condensação aromática dessa matéria orgânica. Assim, como a elevada presença estrutural de compostos de cadeia alifática e a elevada presença de carboxilas e hidroxilas, podem ser potencializadas as interações com MPs, tanto pela formação de ligações químicas e/ou formação de complexos solúveis, quanto pela atração eletrostática. Podendo levar a um aumento na biodisponibilidade e de mobilidade no solo dos MPs adicionados pelo DLS, por “blindarem” os MPs das reações de precipitação ou adsorção (Halim et al., 2003). Podem, inclusive, deslocar os MPs da fração sólida para a solução do solo, uma vez que a constante de estabilidade da ligação entre MPs e grupamentos funcionais

dos AH pode ser maior que da ligação entre MPs e a fração mineral, ocorrendo troca de ligantes (Shahid et al., 2012; Bolan et al., 2014).

Tabela 8. Distribuição relativa do tipo de carbonos (%) no espectro ^{13}C -CP/MAS-NMR dos ácidos húmicos do dejetto líquido de suínos manejado em esterqueira.

Distribuição dos diferentes tipos de carbono (%)							
CAIq-H,R	CAIq-O,N	CAIq-O	CAIq-di-O	CAr-H,R	CAr-O,N	CCOO-H,R	CC=O
55.00	14.00	5.00	2.00	6.00	1.00	15.00	2.00

4.4. Efeitos da Aplicação de DLS nos Teores de MPs no Solo

4.4.1. Teores pseudototais

Os teores pseudototais do MPs avaliados no solo, de uma maneira geral, foram influenciados pelas três aplicações e doses de DLS. Todos MPs analisados apresentaram seus teores aumentados nas camadas subsuperficiais, sugerindo uma mobilização desses elementos no solo. Este padrão se deve, sobretudo, às características estruturais e de composição que foram observadas nos AH obtidos a partir do DLS, que demonstram sua alta capacidade de formar complexos organometálicos solúveis de elevada estabilidade, mantendo os MPs adicionados pelo DLS na solução do solo, como também, desorvendo os MPs naturais da superfície da fase sólida mineral para a solução.

Os teores de Cu foram influenciados pela aplicação do DLS até 40 cm de profundidade (Figura 6), enquanto os demais MPs até 80 cm (Figuras 7, 8, 9 e 10). Assim como o Cu, os teores de Zn (Figura 7) aumentaram de forma mais expressiva, pela aplicação de DLS, na camada mais superficial (0-2,5cm). Nesta camada, o teor de Cu na testemunha (E000) foi de 109,55 mg kg⁻¹, sendo inferior as demais camadas, no entanto na dose E100 apresentou teor superior (aproximadamente 155 mg kg⁻¹). Analogamente, a concentração de Zn em E000 foi de 53,95 mg kg⁻¹ e aproximadamente 125 mg kg⁻¹ em E100. Os coeficientes angulares das equações de regressão também demonstram a maior resposta à aplicação do DLS nessa camada, já que sua reta apresentou uma maior inclinação. A única camada de solo que não teve acréscimo no teor de Cu pela aplicação superficial de DLS foi a de 40-80 cm. Diferentemente para o Zn, foram observados incrementos nesta camada, porém com menor expressão.

Veiga et al. (2012), também observaram maior mobilização do Zn do que para o Cu até camadas mais profundas em Nitossolo Vermelho. Segundo esses autores, após nove anos de aplicação de doses de 40 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de DLS, em sistema de plantio direto, os teores de Cu foram mais elevados que a testemunha apenas até 5 cm de profundidade, e o de Zn até 10 cm.

Neste trabalho, a dose aplicada foi inferior à dose intermediária (E050) do presente experimento, resultando em uma menor magnitude dos efeitos observados, entretanto a diferença entre o padrão do Cu e do Zn foi semelhante em ambos os estudos. Diferente do observado por Giroto et al. (2010a) em um Argissolo Vermelho, após 17 aplicações superficiais de doses de DLS (20; 40 e 80 m³ ha⁻¹), onde o Cu foi mobilizado apenas até 12 cm de profundidade, enquanto que o Zn atingiu 10 cm.

Como a aplicação do DLS foi superficial, sem incorporação no solo, o incremento na concentração desses metais nas camadas mais profundas sugere a mobilização desses metais no solo. Essa mobilidade pode ser explicada pelas características observadas nos AH do DLS (ver item 4.3), bem como pela alta eletro-negatividade e a relação carga/raio iônico, características dos metais de transição, que confere a esses elementos uma alta afinidade

pelos grupos funcionais presentes nos AH do DLS, em especial as carboxilas (item 4.3.2). Segundo Bolan et al. (2014), a formação de complexos organometálicos pode interferir, expressivamente, na dinâmica dos MPs no solo, já que dificulta a esses elementos participarem de reações de adsorção e precipitação.

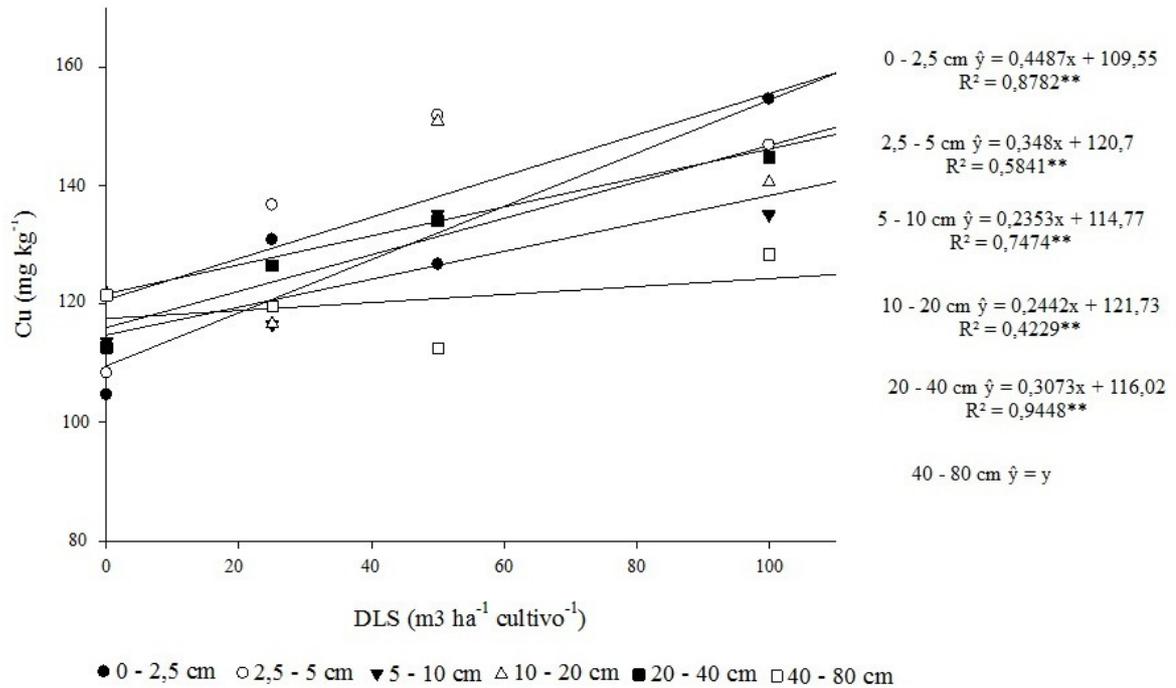


Figura 6. Teores pseudototais de Cu em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.

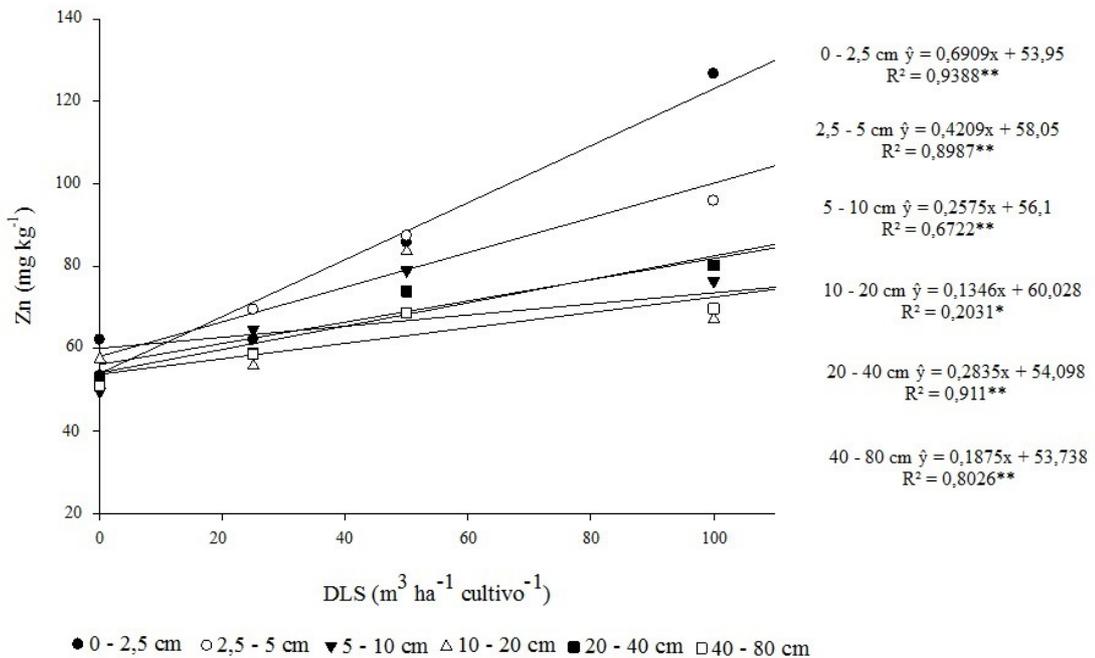


Figura 7. Teores pseudototais de Zn em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.

A alta afinidade do Cu pelos compostos orgânicos mais solúveis foi relatada por Giroto et al. (2010b), que observaram 60% do Cu presente na solução do solo estava associado ao carbono orgânico dissolvido (CuCOD). Assim, o Cu pode ser mobilizado no solo quando associado à matéria orgânica dissolvida na solução do solo.

Além do transporte de MPs, facilitado pela interação com a matéria orgânica dissolvida, a redistribuição geoquímica do Zn, em função da aplicação de DLS, também foi relatada por Pardo et al. (2011), que observaram um deslocamento do Zn adsorvido para solução do solo.

Contudo, a transferência de Cu e Zn para camadas profundas nem sempre é observada pela aplicação de DLS. Scherer et al. (2010) verificaram a baixa mobilidade no solo desses metais, acumulando-se na camada superficial do solo. Resultados semelhantes também foram encontrados por Dortzbach et al. (2014) que também não verificaram a elevação nos teores de Cu em profundidade em solos com mais de dez anos de aplicação de DLS.

A divergência observada entre os diferentes trabalhos citados pode ser explicada não só pelos diferentes métodos empregados, como também pelo manejo da fitomassa das culturas (ver item 4.5), pelas características do DLS de cada estudo, que podem variar quanto ao grau de condensação aromática, aos grupamentos funcionais, entre outras características determinantes da sua capacidade de interação com os MPs e solubilidade, que dependem do manejo do DLS, clima, alimentação e manejo animal, entre outros fatores.

Os teores de Mn apresentaram elevação em função da dose de DLS aplicada em todas as camadas do solo (Figura 8). Esta expressiva elevação nas camadas mais profundas (5-10; 20-40 e 40-80 cm) foi semelhante à observada na camada superficial (0-2,5 cm) onde foi realizada a aplicação. O incremento nas camadas mais profundas pode estar associado à adição e transporte do Mn presente no DLS (Tabela 6), como também pela dessorção do Mn nativo do solo pelos compostos orgânicos solúveis presentes no DLS. Esse efeito é mais acentuado para o Mn por ser um metal abundante, naturalmente, nesse solo.

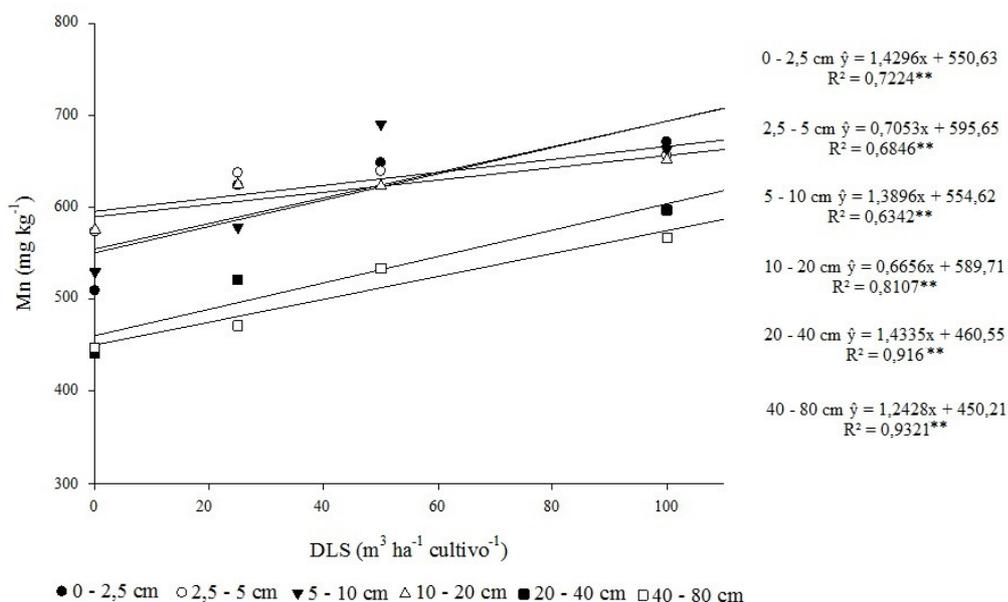


Figura 8. Teores pseudototais de Mn em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.

Os teores de Ni e Pb no solo (Figuras 9 e 10), como para a maioria dos demais MPs avaliados, aumentaram em função da dose de DLS aplicada em todas as camadas. Em ambos os casos, a quantidade acrescida pelo DLS foi, relativamente, baixa (Tabela 6).

O Ni apresentou teores elevados de forma mais acentuada na camada de 10-20 cm em relação às demais camadas. Esses resultados sugerem que além do aporte de Ni pelo DLS, em função da alta percentagem solúvel no DLS (42%), uma possível mobilização do Ni adsorvido no solo pelos ácidos orgânicos solúveis do DLS pode também ter contribuído para o aumento da concentração nessa profundidade.

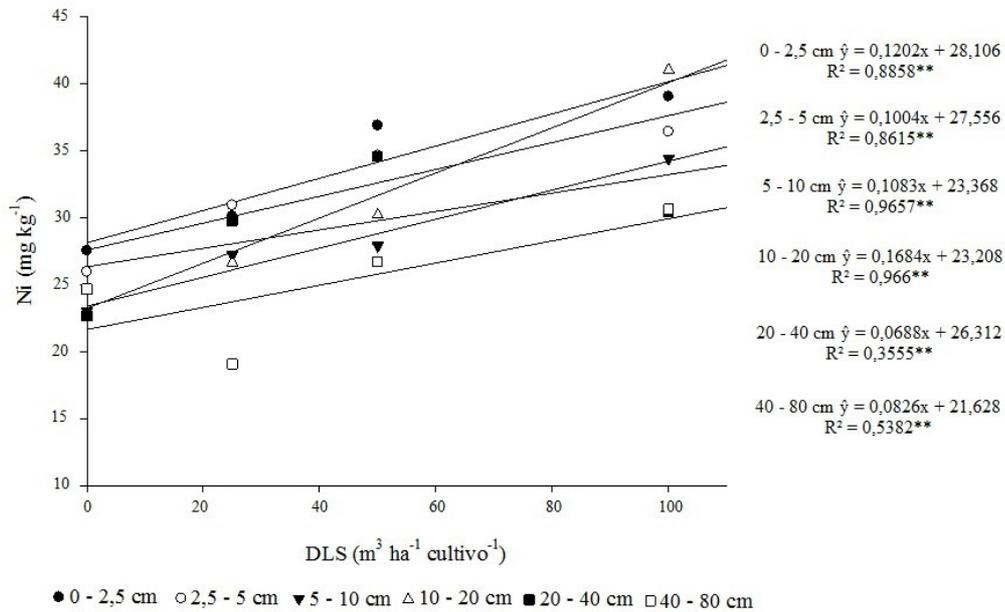


Figura 9. Teores pseudototais de Ni em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.

O Pb teve acréscimo de pouco mais de 2 mg kg⁻¹ nas camadas, partindo de aproximadamente 13,5 mg kg⁻¹ na testemunha e atingindo cerca de 16 mg kg⁻¹ na dose de E100 nas camadas superficiais (0-2,5 e 2,5-5 cm). Resultados semelhantes foram encontrados por Pardo et al. (2011), que observaram, além da acumulação do Pb no solo pela adição do DLS, uma redistribuição geoquímica desse metal, com uma maior concentração na fração extraída com EDTA, de maior mobilidade. Geralmente, o Pb apresenta grande afinidade por grupamentos carboxílicos da matéria orgânica, devido à elevada constante de estabilidade da ligação formada entre o Pb e esses grupos funcionais (Shahid et al., 2012; Moral et al., 2008).

A maioria dos teores de MPs no solo, inclusive com a aplicação de DLS, apresentou teores próximos aos valores de referência para o estado de Santa Catarina, propostos por Hugen (2008). Estes valores, de uma maneira geral são mais elevados, devido ao material de origem do solo (basalto), estando próximos ou até superiores aos de prevenção estabelecidos na Resolução CONAMA 420 de 2009. Para Ni e Cu, os valores de referência são 20,2 e 106,3 mg kg⁻¹ e de prevenção 30 e 60 mg kg⁻¹, respectivamente.

O Cu apresentou teores próximos aos valores de referência (106,3) na testemunha, e cerca de 40 mg kg⁻¹ mais elevado em E100 (Figura 6). Este valor de referência para o estado de Santa Catarina é superior ao valor de prevenção estabelecido pelo CONAMA (60 mg kg⁻¹), e cerca de 50% do valor de investigação para o cenário agrícola (200 mg kg⁻¹). Com apenas o equivalente a duas vezes a maior dose (E100), o valor de investigação poderia ser atingido nas camadas superficiais (0-2,5 e 2,5-5 cm), de acordo com as equações obtidas pela análise de regressão (Anexo 2).

Os teores de Zn na testemunha foram semelhantes em todas as camadas de solo, variando entre 53,73 e 60,02 mg kg⁻¹ (Figura 7), pouco abaixo do valor de referência (67,6 mg kg⁻¹) para o estado de Santa Catarina. O maior teor de Zn (aproximadamente 120 mg kg⁻¹) observado na camada superficial e na maior dose (E100) permaneceu inferior inclusive ao valor de prevenção (300 mg kg⁻¹). Para atingir o valor de investigação (450 mg kg⁻¹) na camada de 0-2,5 cm, seriam necessárias pelo menos o equivalente a seis vezes a dose E100 (Anexo 2).

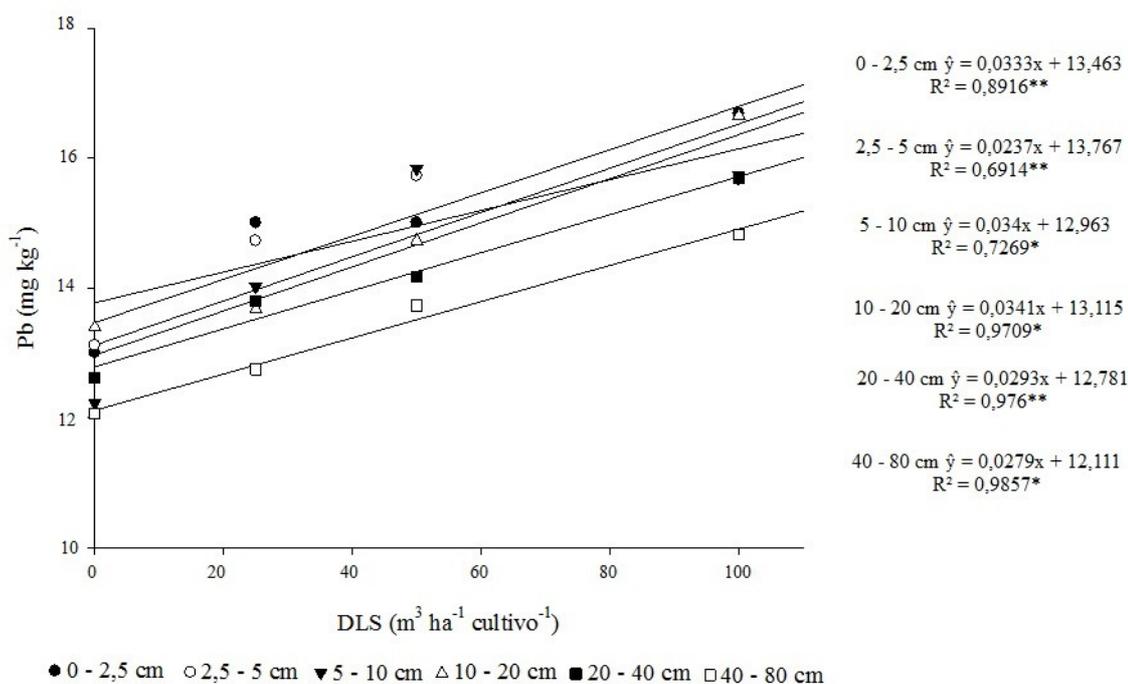


Figura 10. Teores pseudototais de Pb em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.

Os teores de Ni observados na testemunha (Figura 9) estão ligeiramente acima do valor de referência deste MP (20,2 mg kg⁻¹), e não muito distante do valor de prevenção (30 mg kg⁻¹), sendo que nas camadas de 0-2,5 e 2,5-5 cm, temos 28,10 e 27,55 mg kg⁻¹, respectivamente. Assim como nas demais camadas, onde os teores variaram de 21,63 mg kg⁻¹ (40-80 cm) à 26,31 mg kg⁻¹ (20-40 cm). Com a proximidade entre os valores de referência para o estado de Santa Catarina, e os valores de prevenção estabelecidos pelo CONAMA, este foi superado já na dose intermediária (E050) nas camadas de 0-2,5; 2,5-5 e 20-40 cm. Entretanto, o valor de investigação (70 mg kg⁻¹) não foi atingido em nenhuma camada, mesmo na maior dose aplicada. Esse valor poderia ser atingido com o equivalente a três ou quatro vezes a dose E100 nas primeiras camadas, e seis vezes nas duas camadas mais profundas (Anexo 2).

O Pb apresentou os teores pseudototais no solo (Figura 10) mais distantes dos valores de prevenção e investigação. A análise do Pb torna-se relevante por se tratar do MP avaliado que apresenta o maior risco ao homem (ATSDR, 2011). Mesmo apresentando elevação em função da aplicação de DLS, os teores pseudototais não ultrapassaram os valores de referência, inclusive na maior dose, onde os maiores teores foram observados nas camadas de 0-2,5 e 10-20 cm, cujos teores (16,7 e 16,6 mg kg⁻¹, respectivamente) foram muito próximos ao valor de referência (16,6 mg kg⁻¹). Assim, tanto o valor de prevenção (72 mg kg⁻¹), quanto o de investigação (180 mg kg⁻¹), só seriam atingidos nas camadas de solo avaliadas com a

aplicação, em média, 20 e 56 vezes a maior dose (E100), respectivamente. Apesar de representar o maior risco qualitativo, o Pb apresentou o menor risco quantitativo dentre os MPs avaliados.

4.4.2. Teores biodisponíveis

A aplicação de DLS aumentou os teores biodisponíveis de todos MPs na camada de 0-20 cm de profundidade do solo (Figura 11). As características discutidas, anteriormente, dos AH do DLS, que determinam uma alta interação com esses metais na solução do solo, sugerem que o aumento da biodisponibilidade dos MPs, foi determinado pela formação de complexos organometálicos solúveis além de uma possível remobilização pela dessorção desses metais da fase sólida para a solução do solo pela troca de ligantes. Resultados semelhantes foram encontrados por Halim et al. (2003), que observaram aumento dos teores biodisponíveis (extraídos com ácido acético) após a adição de substâncias húmicas em solos contaminados com Cu, Zn, Pb, Cd e Ni, pela formação de complexos relativamente estáveis.

Assim como para as concentrações pseudototais (item 4.4.1), o Mn foi o MP com teores biodisponíveis mais elevados, chegando próximo a 40 mg kg^{-1} na maior dose (E100). A equação de regressão para o Mn foi a que apresentou o maior coeficiente angular, quando comparada aos demais metais, demonstrando que os teores biodisponíveis do Mn foram diretamente influenciados pela aplicação do DLS.

A segunda maior resposta ao DLS foi verificada para o Pb. Os teores biodisponíveis desse elemento também apresentaram resposta significativa à aplicação do DLS (cerca de 7 mg kg^{-1} na dose E100). Conforme discutido, anteriormente, 28% do total de Pb no DLS se encontrava na fração solúvel (Tabela 6). Na forma de complexos solúveis, esse metal estaria biodisponível nessa camada do solo. Uma remobilização do Pb do solo também poderia contribuir para o incremento de biodisponibilidade. Os resultados obtidos por Halim et al., (2003), também demonstraram a capacidade desse metal formar complexos mais estáveis com os AH solúveis do que com os minerais do solo, como foi demonstrado pelo aumento de sua biodisponibilidade com a adição de substâncias húmicas em solos não contaminados.

Apesar de apresentar a concentração mais elevada no DLS (Tabela 6), os teores biodisponíveis de Zn no solo não se destacaram em relação aos demais MPs avaliados, tanto quantitativamente, quanto em termos de resposta à aplicação. Seus teores biodisponíveis e o coeficiente angular de sua regressão foram semelhantes ao observado para o Ni. Entretanto, seus teores biodisponíveis foram superiores aos verificados para o Cu, que apresentou a menor biodisponibilidade dentre os MPs avaliados, sendo que seus teores na dose E100 foram, inclusive, inferiores aos do Zn.

Ao avaliar as formas químicas de Cu e Zn em um Argissolo Vermelho, após 17 aplicações de doses de DLS, Girotto et al. (2010a) ressaltaram a importância dos teores biodisponíveis na mobilização de MPs no perfil do solo, inclusive na contaminação do lençol freático. Demonstraram a tendência de acúmulo de Cu e Zn em formas biodisponíveis em Argissolo Vermelho tratado com DLS. Também foi observado, por esses autores, que as formas biodisponíveis de Cu apresentaram os maiores incrementos com a aplicação de DLS, sendo que 75% do total encontrado nesta fração estavam na forma hidrossolúvel. Já o Zn, que também se acumulou em formas biodisponíveis, encontrava-se nas formas trocáveis. Essa diferença se deve à menor afinidade do Zn, em relação ao Cu, com os grupos funcionais dos colóides do solo, resultando no predomínio de interações eletrostáticas entre o Zn e a superfície dos colóides. Enquanto que o Cu tende a formar ligações estáveis (covalentes), inclusive com complexos organometálicos hidrossolúveis, quando permanecem na solução do solo (Bolan et al., 2014).

Resultados semelhantes foram encontrados por Simioni et al. (2002), que observaram aumentos nos teores trocáveis de Cu e Zn pela solubilização dos teores naturais decorrente de ciclos de cultivos de lavouras anuais, e pela adição de DLS. Esses autores verificaram também que os teores trocáveis foram maiores com a aplicação de Cu e Zn via DLS em comparação aos tratamentos equivalentes em Cu e Zn via fertilizante mineral. Além de Cu associado ao carbono orgânico dissolvido, Girotto et al. (2010b) também observaram o predomínio de fósforo em formas livres (HPO_4^{2-} e H_2PO_4^-). Com aplicação de DLS, outros macronutrientes também apresentaram elevada biodisponibilidade em solos arenosos estudados por Girotto et al. (2013), cuja sequência de biodisponibilidade foi descrita sendo: nitrato > potássio > amônio > fósforo.

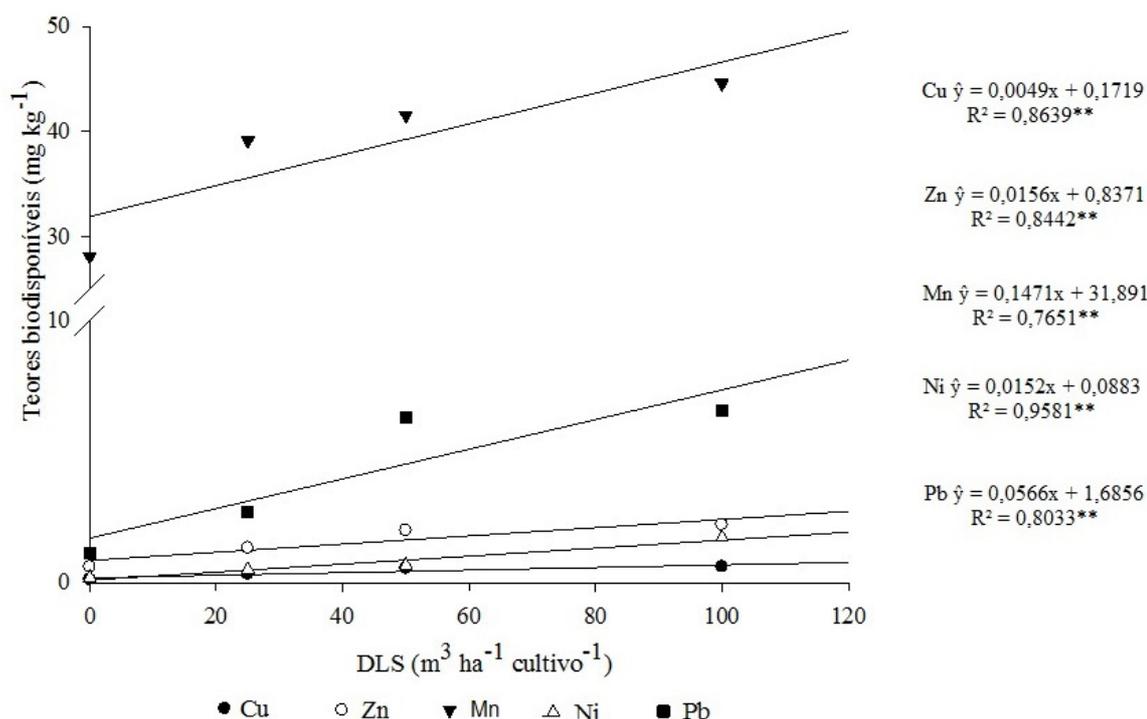


Figura 11. Teores biodisponíveis de metais pesados na camada de 0-20 cm do solo em função da dose aplicada de dejetos líquidos de suínos (DLS). *P<0,05; **P<0,01.

4.5. Efeitos do Manejo de Fitomassa nos Teores de MPs no Solo

4.5.1. Teores pseudototais

Os teores pseudototais de todos os MPs avaliados no solo foram influenciados pelo manejo da fitomassa (Figura 12), sendo que os menores teores foram observados no manejo com maior remoção de nutrientes (FS).

Os MPs seguiram a mesma tendência de apresentarem menores teores no solo no sistema de maior a remoção de fitomassa (FS), sendo que nos manejos com remoção intermediária e baixa de nutrientes (CS e CG, respectivamente) os teores observados permaneceram muito próximos. Pode-se destacar o Zn (Figura 12 B), que foi o mais influenciado pela fitomassa, já apresentou teores próximos a 50 mg kg⁻¹ em FS e 80 mg kg⁻¹ em CS e CG, sendo a maior diferença, tanto relativa como absoluta. O Mn (Figura 12 C) merece destaque neste sentido, principalmente, pela magnitude de seus teores pseudototais no solo, que atingiram valores próximos a 590 mg kg⁻¹ em CG e CS, e 570 mg kg⁻¹ em FS.

Os metais tóxicos Pb e Ni apresentaram resposta semelhante ao manejo de fitomassa. Também foram verificados menores teores no solo em FS (Figura 12 D e E), entretanto, apesar de significativa, a diferença foi pequena. No manejo FS, os teores de ambos os metais tóxicos foram cerca de 2 mg kg^{-1} inferiores à CG e CS. A magnitude desses MPs foi inferior à do Cu e Zn. Sendo que o Ni atingiu valores máximos em torno de 30 mg kg^{-1} (quase 20 vezes menor que o Mn, por exemplo), e o Pb apresentou metade desse valor (15 mg kg^{-1}). Absorção desses elementos pelas plantas e a translocação para a parte aérea (ver item 4.5) pode ter sido facilitada pela interação desses MPs com os AH obtidos a partir do DLS (ver item 4.3).

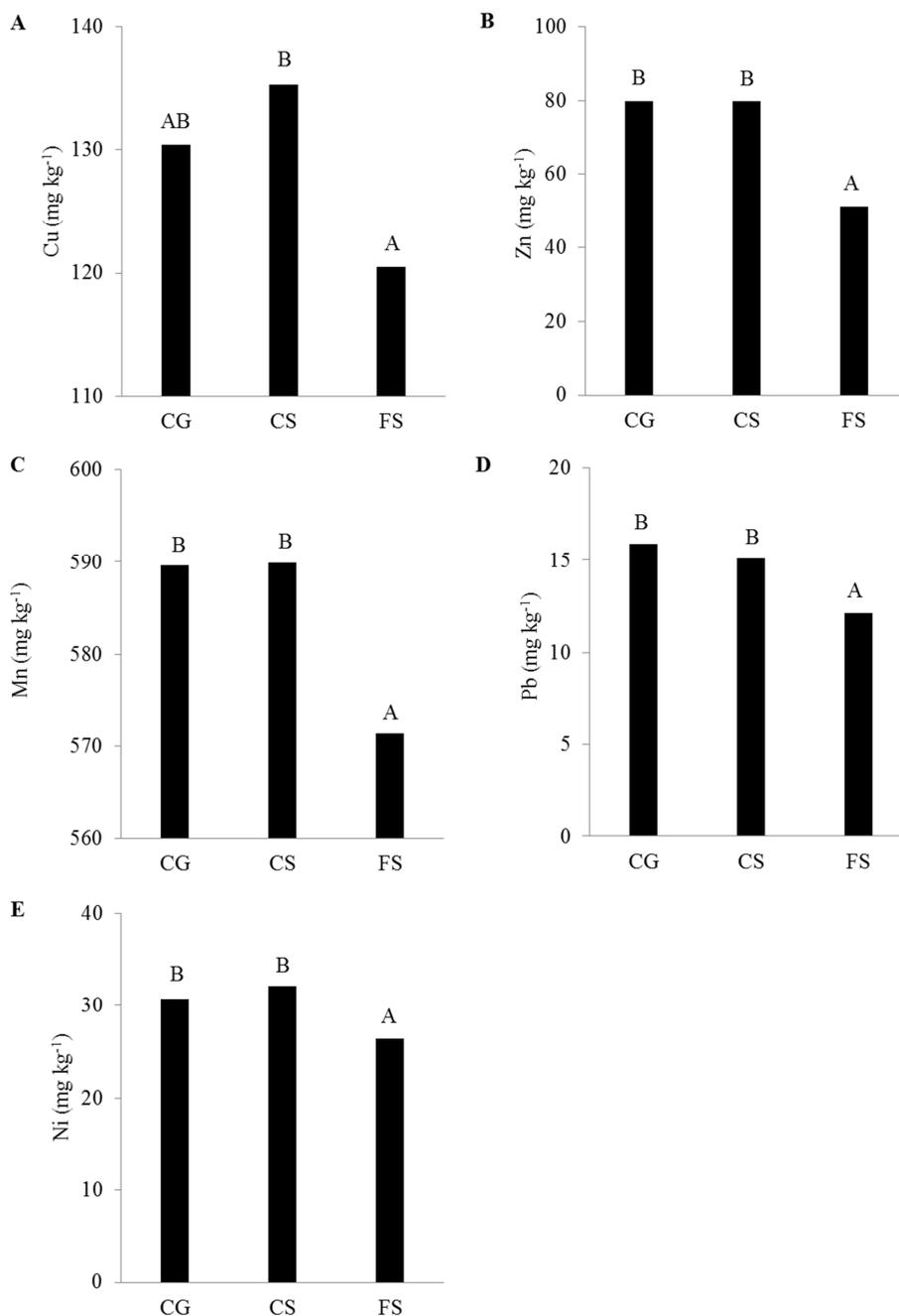


Figura 12. Teores pseudototais de metais pesados nos diferentes sistemas de manejo de fitomassa. CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Barras acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

O efeito do manejo da fitomassa foi observado inclusive nas diferentes profundidades avaliadas (Anexo I), sugerindo que a maior remoção da fitomassa pode ter reduzido, além do acúmulo em superfície, a transferência dos MPs para as camadas mais profundas. Na camada superficial (0-2,5 cm), os teores de Cu diferiram apenas entre FS e CG, sendo o menor teor no sistema com maior remoção de fitomassa. Entretanto, na camada seguinte (2,5-5 cm) não houve diferença entre os manejos, assim como na camada de 20-40 cm. Para a camada de 5-10 cm, os manejos de maior e menor remoção de fitomassa (FS e CG, respectivamente) apresentaram teores semelhantes, sendo que CS diferiu dos demais. Já na camada de 10-20 cm os maiores teores foram observados em CG em comparação aos demais manejos. Na camada de 40-80 cm foi verificada diferença apenas entre CS e FS.

Os teores de Mn foram diferentes entre os três sistemas de manejo da fitomassa na camada superficial, com os maiores teores em CG e os menores em FS. Nas demais camadas, os valores em CG e CS foram semelhantes e em FS menores, com exceção de 20-40 cm, onde houve diferença apenas entre CG e FS. O Zn apresentou na maioria das camadas distribuição em profundidade semelhante ao Mn (teores semelhantes em CG e CS, e inferiores em FS).

A influência do manejo de fitomassa nos teores pseudototais de MPs no solo é reflexo dos efeitos da aplicação de DLS no aumento de biodisponibilidade desses elementos (item 4.4.2). A associação de MPs com os AH do DLS pode torná-los mais acessíveis à absorção pelas plantas e sua translocação para a parte aérea, inclusive de elementos que, geralmente, são muito adsorvidos, como o Pb e o Cu por exemplo (Shahid et al., 2012). A fitomassa que não é removida da área produtiva tende a liberar os MPs presentes em sua biomassa para o solo, através da sua decomposição, em diferentes taxas. As raízes e a parte aérea sofrem distintos processos de decomposição, devido às diferenças morfológicas entre os tecidos, e aos ambientes onde são decompostos, afetando a estabilidade, biodisponibilidade e taxa de retorno dos MPs ao solo (Fresch et al., 2013).

4.5.2. Teores biodisponíveis

Os teores biodisponíveis de todos MPs no solo também foram afetados pelo manejo da fitomassa (Figura 13). Os teores dos metais Cu, Mn e Pb apresentaram padrão semelhante. Esses metais apresentaram suas maiores concentrações no solo sob a menor e intermediária intensidade de remoção de nutrientes (representadas pelos manejos CG e CS, respectivamente), e significativamente menor em FS (maior remoção de fitomassa). O Cu (Figura 13 A) foi o MP que apresentou os menores teores biodisponíveis no solo, inclusive inferiores ao Ni (Figura 13 E), que foi o metal que apresentou a menor quantidade adicionada ao solo pela aplicação do DLS. Este elemento por sua vez, foi o único que apresentou diferença significativa entre os três manejos. Sendo o teor biodisponível no solo inversamente proporcional à remoção de fitomassa.

O reflexo dos teores biodisponíveis no solo, que também foram influenciados pelo manejo da fitomassa, pode ser observado pela acumulação de MPs nas plantas cultivadas neste solo (Figura 14). O Ni foi o único metal não detectado nos tecidos vegetais, isso não significa que este elemento estivesse ausente nas plantas, e sim que seus teores permaneceram abaixo do limite de detecção (Tabela 4). Entretanto, teores de Cu foram detectados nas plantas, mesmo apresentando teores biodisponíveis inferiores aos do Ni. A absorção de Cu é maior que a do Ni por se tratar de um micronutriente. Além dos baixos teores biodisponíveis no solo, outro fato que pode explicar a não detecção de Ni é a absorção competitiva, que promove a redução da absorção de determinados elementos decorrente do aumento de outros. Este fenômeno já foi relatado por Merlini et al. (2010) e Gomes et al. (2006), que observaram a redução da absorção de Ba e Cu, respectivamente, decorrente do aumento nos teores de outros MPs nos tecidos vegetais de plantas de milho adubadas com lodo de esgoto.

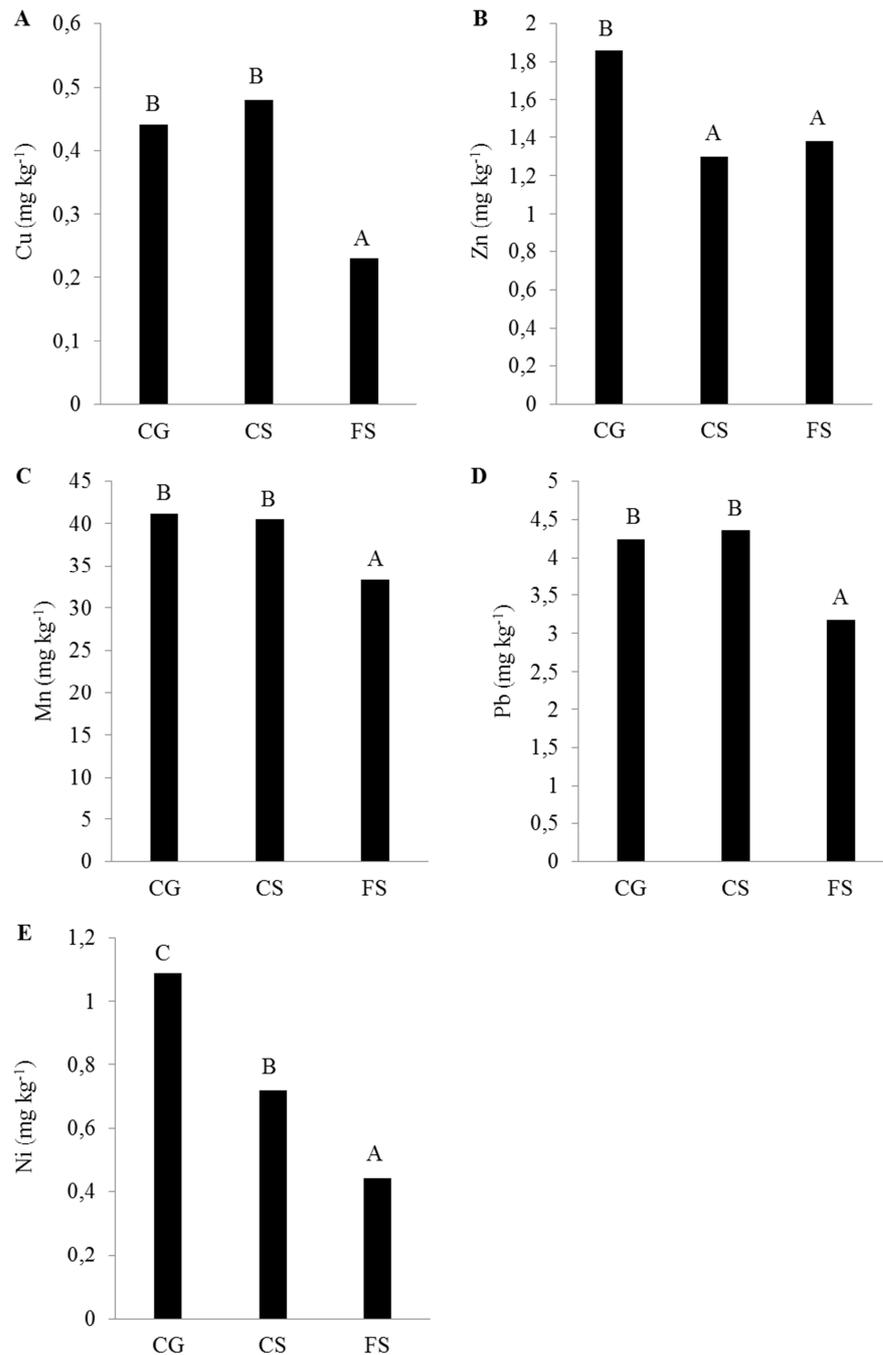


Figura 13. Teores biodisponíveis de metais pesados nos diferentes sistemas de manejo de fitomassa. CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Barras acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

A relação entre os teores biodisponíveis e a quantidade de metais acumulados nas plantas, em função do manejo de fitomassa (Tabela 9) mostra que a maioria dos MPs apresentou estreita correlação entre os teores biodisponíveis no solo e o acumulado nos tecidos vegetais, indicando que os MPs foram absorvidos e translocados para a parte aérea. Veiga et al. (2012b) também observaram acúmulo de Cu e Zn na parte aérea de milho e do consórcio de aveia preta + ervilhaca comum, sendo que o consórcio avaliado por esses autores apresentou maiores teores de Zn na parte aérea quando adubado com DLS, do que quando adubado com cama de aviário ou dejetos líquidos de bovinos. Os complexos organometálicos podem aumentar a capacidade das plantas translocarem MPs para a parte aérea (Bolan et al.,

2014). Como observado na avaliação dos teores de Pb, que em geral é retido nas raízes (Barriuelo & Lenzi et al., 2001; Merlino et al., 2010; Shahid et al., 2012), mas no presente estudo apresentaram acúmulo na parte aérea (Figura 14 D).

O Cu e Mn não apresentaram correlação significativa no manejo FS, sugerindo sua alta exportação pelas culturas nesse manejo. A remoção pela fitomassa funciona como dreno importante desses MPs no solo, podendo explicar a menor mobilidade do (item 4.4.1).

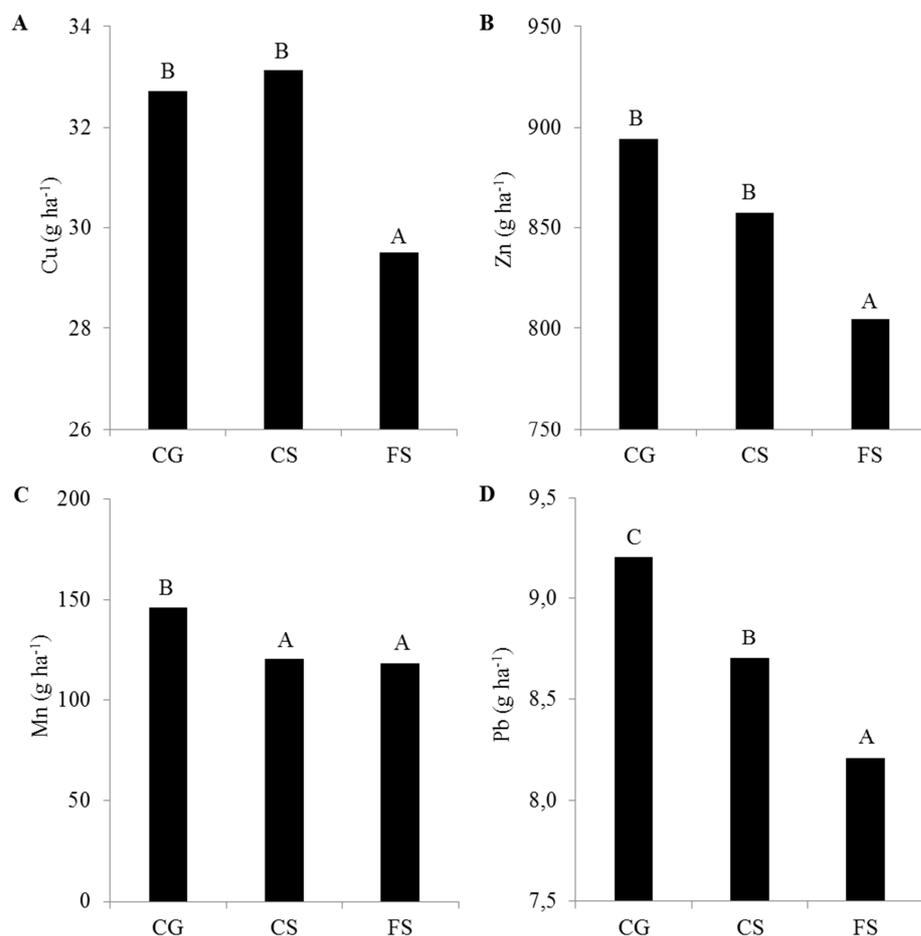


Figura 14. Acúmulo total de metais pesados nos tecidos vegetais do consórcio de aveia + azevém nos diferentes sistemas de manejo de fitomassa. CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Barras acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Tabela 9. Correlação de Pearson entre o total de metais pesados acumulados pelas plantas e os teores biodisponíveis no solo.

Metal	CG	CS	FS
Cu	0,90**	0,85*	0,75 ^{NS}
Zn	0,85*	0,81*	0,99**
Mn	0,94**	0,82*	0,73 ^{NS}
Pb	0,94**	0,99**	0,99**

CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem;

*P<0,05; **P<0,01; ^{NS} Não Significativo

5. CONCLUSÕES

A ração oferecida aos suínos apresentou-se como fonte de metais tóxicos no DLS, tais como Pb e Ni.

Os AH do DLS apresentaram predomínio de cadeias alifáticas constituídas, principalmente, por grupamentos carboxílicos e hidroxílicos, determinando elevada capacidade de formação de complexos solúveis com os MPs.

A adição de DLS no solo promove o acúmulo de MPs, inclusive, em camadas profundas e em formas biodisponíveis, aumentando o risco de contaminação de corpos hídricos e incorporação nas redes tróficas.

A absorção de MPs pelas plantas e sua translocação para a parte aérea funcionam como importante dreno desses MPs no solo. Assim, o manejo da fitomassa afeta o acúmulo de MPs no solo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL SOBRINHO, N. M. B., BARRA, C.M.; LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solos. In: MELO, V.F. & ALLEOMI, L.R. (ed.) Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Parte II. V. 2, p. 249-312. 29.

BARRIQUELO, M. F.; LENZI, E. Distribution and absorption of lead by maize plants cultivated in biosolid treated soil. *Acta Scientiarum*. v. 23, n.6, p. 1319-1324. 2001.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; KIRKHAM, M.B.; SCHECKEL, K.. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266: 141-166, 2014.

CANELLAS, P. L.; SANTOS, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas Campos dos Goytacazes 309p. 2005.

CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DO SOLO (CNPQ). Sistema brasileiro de classificação de solo. 2ª ed. – Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

CNA. Confederação Nacional da Agricultura e Pecuária. Demanda faz Brasil importar fertilizantes. Notícias de Mercado, 23/09/2013. Disponível em: <<http://www.canalprodutor.com.br/comunicacao/noticias/demanda-faz-brasil-importar-fertilizantes>>. Acesso em: 01 de agosto de 2014.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS-RS/SC. Manual de adubação e decalagem para os estados do RS e SC. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul, 2004. 394 p.

CROMWELL, G. L., STAHLY, T. S., MONEGUE, H. J.. 1989. Effects of source and level of copper on performance and liver copper stores in weanling pigs. *J. Anim. Sci.* 67:2996-3002.

DORTZBACH, D. Dinâmica de atributos físicos e químicos em solo sob plantio direto adubado com dejetos suínos e uréia. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Florianópolis – SC, 2009.

DORTZBACH, D; ARAUJO, I.S.; PANDOLFO, C.M., VEIGA, M. Change in the chemical attributes of soils fertilized with pig slurry in maize culture and pasture at different applications periods. *Revista Agropecuária Catarinense*. v. 26, n.3, p.62-67. 2014.

EMBRAPA, Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas. Oliveira, P. A. V. de. Coord. Concórdia – SC. Embrapa Suínos e Aves. 2004. 109p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/html>>. Acesso em: 03 de agosto de 2014.

EMBRAPA. Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. Comunicado técnico 16. Embrapa. Rio de Janeiro – RJ. Out. 2003.

FATMA - Fundação do Meio Ambiente. IN nº 11 de 21.02.2009. Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/site_antigo/downloads/images/stories/Instrucao%20Normativa/IN%2011/in_11.pdf> Acesso em: 08 de abril de 2014.

FATMA - Fundação do Meio Ambiente. IN nº 41 de 22.02.2008. Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/site_antigo/downloads/images/stories/Instrucao%20Normativa/IN%2041/in_41.pdf> Acesso em 08 de abril de 2014.

FRESCHET, G.T.; CORNWELL, W.K.; WARDLE, D.A.; ELUMEEVA, T.G.; LIU, W.; JACKSON, B. G.; ONIPCHENKO, V.G.; SOUDZILOVSKAIA, N.A.; TAO, J.; CORNELISSEN, J.H.C.. Linking litter decomposition of above- and below-ground organs to plant-soil feedbacks worldwide. *Journal of Ecology* 101: 943-952, 2013.

GIROTTI, E. Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Pós-Graduação em Ciência do Solo, Santa Maria – RS, 2007.

GIROTTI, E.; CERETTA, C.A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D.R. DOS; SILVA, L.S. DA; LOURENZI, C.R.; LORENSINI, F.; VIEIRA, R.C.B.; SCHMATZ, R.. Copper and zinc forms and accumulation in soil after successive pig slurry applications. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, p.955-965, 2010.

GIROTTI, E.; CERETTA, C.A.; ROSSATO, L.V.; FARIAS, J.G.; TIECHER, T.L.; CONTI, L.D.; SCHMATZ, R.; BRUNETTO, G.; SCHETINGER, M.R.C.; NICOLOSO, F. T. Triggered antioxidant defense mechanism in maize grown in soil with accumulation of Cu and Zn due to intensive application of pig slurry. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.03.021>> 2013.

GOMES, S.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; ACCIOLY, A.M.A. Distribution of heavy metals in corn plants grown on a sludge-treated Utiisol. *Ciência Rural*. V.36. n.6 p.1689-1695. 2006.

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soil induced by exogenous humic substances. *Chemosphere* 52. 265-275. 2003.

HUGEN, C. Valores de Referência para Teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em Solos do Estado de Santa Catarina. Dissertação (mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias /UDESC. Lages, 70f. 2011.

KORNEGAY, E. T and HARPER, A. F. Environmental nutrition: Nutrient management strategies to reduce nutrient excretion of swine. *The professional animal scientist*. 1997. 13: 99-111.

LÓPEZ-ALONSO, M.; GARCÍA-VAQUERO, M.; BENEDITO, J.L.; CASTILLO, C; MIRANDA, M. Trace mineral status and toxic accumulation in extensive and intensive pigs in NW Spain. *Livestock Science* 146: 47-53, 2012.

MAGDZIAK, Z.; KOZLOWSKA, M.; KACSMAREK, Z.; MLECZEK, M.; CHADZINIKOLAU, T.; DRZEWIECKA, K.; GOLINSKI, P. Influence of Ca/Mg ratio on

phytoextraction properties of *Salix viminalis*. II. Secretion of low molecular weight organic acids to the rhizosphere. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74: 33-40, 2011.

MALLMANN, F.J.K. Modelização de metais pesados no perfil de solos agrícolas contaminados pelo uso de dejetos líquidos de suínos. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Pós-Graduação em Ciência do Solo, Santa Maria – RS, 2013.

MARCATO, C.E.; MOHTAR, R.; REVEL, J.C.; POUÉCH, P.; HAFIDI, M.; GUIRESSE, M. Impacto f anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 260-266. 2009.

MARQUES, M. O.; MELO, W. J.; MARQUES, T. A. Metais pesados e o uso de biossólido na agricultura. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Biossólidos na agricultura. 2.ed. São Paulo, ABES/SP, 2002. p. 365-403.

MATTIAS, J.L. Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Pós-Graduação em Ciência do Solo, Santa Maria – RS, 2006.

MATTIAS, J.L.; CERETTA, C.A.; NESI, C.N.; GIROTTO, E.; TRENTIN, E.E.; LOURENZI, C.R.; VIEIRA, R.C.B. Copper, zinc and manganese in soils of two watersheds in Santa Catarina with intensive use of pig slurry. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, p.1445-1454, 2010.

MCGOWEN, S.L.; BASTA, N.T.; BROWN, G.O. Use of Diammonium Phosphate to Reduce Heavy Metals Solubility and Transport in Smelter-Contaminated Soil. *Journal Environmental Quality* 30:493–500. 2001.

MERLINO, L.C.S.; MELO, W.J.; MACEDO, F.G.; GUEDES, A.C.T.P.; RIBEIRO, M.H.; MELO, V.P.; MELO, G.M.P. Barium, Cadmium, Chromium and Lead in maize plants and in an Oxisol after eleven years of sewage sludge applications. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 2031-2039. 2010.

MIRANDA, A.P. Suínos em diferentes fases de crescimento alimentados com milho ou sorgo: desempenho, digestibilidade e efeitos na biodigestão anaeróbia. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal – SP, 2009.

MORAL, R.; PEREZ-MURCHIA, M.D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PAREDES, C.; RUFETE, B.. Salinity, organic content, micronutrientes and heavy metals in pig slurries from South-eastern Spain. *Waste Management* 28: 367-371, 2008.

NOGUEIRA, T.A.R.; Zinco, Cádmi e Chumbo em Plantas de Milho e em Latossolo Tratado com Lodo de Esgoto por Nove Anos Consecutivos. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, f.103. 2008.Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2008.

ODUM, E.P. *Ecologia*. Rio de Janeiro: Guanabara. 1ª ed., 1988.

OLIVEIRA, T.S. Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa. 128p., 1996.

PANDOLFO, C.M.; BRAGA, H.J.; SILVA JÚNIOR, V.P. da; MASSIGNAM, A.M.; PEREIRA, E.S.; THOMÉ, V.M.R.; VALCI, F.V.A. Atlas climatológico do Estado de Santa Catarina. Florianópolis: Epagri, 2002. 13p.

PANDOLFO, C. M., VEIGA, M. Atributos químicos de um Nitossolo Vermelho sob sistemas de manejo de fitomassa associado a doses de dejetos líquido de suínos. X Reunião Sul-Brasileira de Ciência do Solo. Fatos e Mitos em Ciência do Solo. Pelotas, RS. 2014.

PARDO, T.; CLEMENTE, R.; BERNAL, M.P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities. *Chemosphere* 84: 642-650, 2011.

PROVENZANO, M.R.; MALERBA, A. D.; PEZZOLLA, D.; GIGLIOTTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. *Waste management* 34 653-660. 2014.

SANTOS, M.A.A.; SCHMIDT, V. BITENCOURT, V.C.; MAROSO, M.T.D. Physical-chemical and microbial trend in stored pig slurry. *Engenharia Agrícola*. Vol. 27 nº 2. Jaboticabal, 2007.

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, L. T. Aproveitamento de dejetos de suínos como fertilizantes. In: DIA DE CAMPO MANEJO E UTILIZAÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS, 1994, Anais... Concórdia: Embrapa-CNPSA. 47p. (Embrapa-CNPSA, Documento, 32).

SCHERER, E. E.; CASTILHOS, E. G.; JUCKSCH, I.; NADAL, R. Efeito da adubação com esterco de suínos, nitrogênio e fósforo em milho. Florianópolis: Empasc, 1984. 26 p. (Boletim Técnico, 24).

SCHERER, E.E. Micronutrientes no esterco de suínos: diagnose e uso na adubação. *Agropecuária Catarinense*, v.10, p.48-50, 1997.

SEVRIN-REYSSAC J. Le recyc du lisier de porc par lagunage. *Technique & Documentation* – Lavoisier: Paris. 1995. 18p.

SHAHID, M.; PINELLI, E.; DUMAT, C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. *Journal of Hazardous Materials* 219-220: 1-12, 2012.

SILVA, F.C.M. Tratamento dos dejetos suínos utilizando lagoas de alta taxa de degradação em batelada. Florianópolis: UFSC, 1996. 115p. Dissertação de Mestrado.

SILVEIRA, P. R. S.; TALAMINI, D. J. D. A cadeia produtiva de suínos no Brasil. *Revista CFMV*, Brasília, v. 13, n. 42, p. 11-20, 2007.

SILVA, M.L.S.; VITTI, G.C.; TREVIZAM, A.R. Concentration of heavy metals in grain of plants cultivated in soil with different contamination levels. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. v.42, n.4, p.527-535. 2007.

SIMIONI, J.; COMIM, J.J.; SEGANFREDO, M.A.; INGANG, R. Riscos de contaminação do solo, águas subsuperficiais e fitoxidez às culturas por cobre e zinco aplicados via dejetos de suínos. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo (SP), 2002.

SPOSITO, G. The chemistry of soils, Second edition New York. Oxford University Press, 2008, 342p.

TAVARES, T. M; e CARVALHO, F. M. Química nova. São Paulo - SP v. 15, n. 3, p. 147, 1992.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Boletim Técnico Nº 5 - Departamento de Solos - UFRGS, 1995. 174 p.

TELLA, M.; DOELSCH, E.; LETOURMY, P.; CHATAING, S.; CUOQ, F.; BRAVIN, M.N.; SAINT MACARY, H. Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. Waste Management 33: 184-192, 2013.

TIECHER, T.L.; CERETTA, C.A.; COMIN, J.J.; GIROTTO, E.; MIOTTO, A; MORAES, M.P.; BENEDET, L.; FERREIRA, P.A.A.; LORENZI, C.R.; COUTO, R.R.; BRUNETTO, G. Forms and accumulation of copper and zinc in a sandy Typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. Revista Brasileira de Ciência do Solo 37: 812-824, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY [US-EPA]. Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY [US-EPA]. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soil and oil. Revision 1. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2007.

URE, A.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the bcr of the commission of the European communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, 135-151, 1993.

VEIGA, M.; PANDOLFO, C.M.; JUNIOR, A.A.B.; SPAGNOLLO, E. Chemical attributes of a Hapludox soil after nine years of pig slurry application. Pesquisa Agropecuária Brasileira 12: 1766-1773, 2012a.

VEIGA, M.; PANDOLFO, C.M.; JUNIOR, A.A.B. Zinc and copper in the soil and in the crop biomass after nine years of the use of nutrient sources associated to soil management systems in a Hapludox. Revista Agropecuária Catarinense, v.25, n.2, jul. 2012b.

WANG, H.; DONG, Y.; YANG, Y.; TOOR, G.S.; ZHANG, X. Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. Journal of Environmental Sciences 25: 2435-2442, 2013.

7. ANEXOS

Tabela 10. Teores pseudototais (mg kg^{-1}) de metais pesados em seis camadas de solo, com diferentes manejos de fitomassa.

Metal	Profundidade cm	CG	CS	FS
Cu	0 - 2,5	113,82 A	129,23 AB	144,63 B
	2,5 - 5	135,02 A	128,06 A	144,70 A
	5 - 10	132,61 B	111,02 A	131,56 B
	10 - 20	150,01 B	126,99 A	120,23 A
	20 - 40	128,23 A	120,85 A	139,30 A
	40 - 80	122,94 AB	106,84 A	131,67 B
Zn	0 - 2,5	90,20 B	97,73 B	64,61 A
	2,5 - 5	83,77 B	91,62 B	53,99 A
	5 - 10	75,44 B	78,40 B	48,24 A
	10 - 20	82,27 C	65,74 B	49,74 A
	20 - 40	76,80 B	74,52 B	48,18 A
	40 - 80	71,27 B	72,10 B	42,43 A
Mn	0 - 2,5	660,46 C	621,06 B	557,99 A
	2,5 - 5	671,19 B	608, 53 A	599,80 A
	5 - 10	627,73 B	629,66 B	588,86 A
	10 - 20	632,39 B	635,46 B	588,63 A
	20 - 40	540,19 B	517,33 AB	512,26 A
	40 - 80	546,99 B	487,79 A	478,96 A
Ni	0 - 2,5	42,04 B	30,07 A	27,98 A
	2,5 - 5	35,81 B	29,01 A	31,01 A
	5 - 10	30,38 B	30,46 B	23,46 A
	10 - 20	34,81 C	26,39 A	30,51 B
	20 - 40	31,24 B	25,40 A	31,30 B
	40 - 80	24,06 A	24,02 A	27,65 A
Pb	0 - 2,5	15,71 B	15,97 B	13,08 A
	2,5 - 5	16,83 B	15,17 B	12,42 A
	5 - 10	15,75 B	15,47 B	12,13 A
	10 - 20	16,75 B	14,57 B	12,50 A
	20 - 40	15,5 B	15,15 B	11,54 A
	40 - 80	14,71 B	14,33 B	10,96 A

CG = Cobertura – Grão; CS = Cobertura – Silagem; FS = Feno – Silagem. Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

Tabela 11. Volume de dejetos líquidos de suínos necessário para se atingir o valor de investigação para solos de uso agrícola, estabelecidos pela Resolução CONAMA 420 de 2009.

Metal	Profundidade	Y	A	B
Cu	0 - 2,5	200	0,4487	109,55
	2,5 - 5	200	0,348	120,7
	5 - 10	200	0,2353	114,77
	10 - 20	200	0,2442	121,73
	20 - 40	200	0,3073	116,02
	40 - 80	200	--	--
Zn	0 - 2,5	450	0,6909	53,995
	2,5 - 5	450	0,4209	58,05
	5 - 10	450	0,2575	56,1
	10 - 20	450	0,1346	60,028
	20 - 40	450	0,2835	54,098
	40 - 80	450	0,1875	53,738
Mn	0 - 2,5	70	0,1202	28,106
	2,5 - 5	70	0,1004	27,556
	5 - 10	70	0,1083	23,368
	10 - 20	70	0,1684	23,208
	20 - 40	70	0,0688	26,312
	40 - 80	70	0,0826	21,628
Ni	0 - 2,5	180	0,0333	13,463
	2,5 - 5	180	0,0237	13,767
	5 - 10	180	0,034	12,963
	10 - 20	180	0,0341	13,115
	20 - 40	180	0,0293	12,781
Pb	40 - 80	180	0,0279	12,111
	0 - 2,5	200	0,4487	109,55
	2,5 - 5	200	0,348	120,7
	5 - 10	200	0,2353	114,77

Y = Valor de investigação; A = Coeficiente angular obtido na análise de regressão; B = Ponto de intercepto obtido na análise de regressão; X = Volume de DLS estimado para elevar os teores no solo ao valor de investigação.